Environnement Canada Environment Canada

Influence des substances particulaires sur le sort des contaminants dans les écosystèmes aquatiques

R.J. Allan

ÉTUDE Nº 142, SÉRIE SCIENTIFIQUE

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHES EN HYDROLOGIE
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1985

(Available in English on request)

Canada

87-00443/

Photo de la couverture—

La rivière Niagara se jetant dans le lac Ontario à Niagara-on-the-Lake.
(Courtoisie : W.G. Booth, Division d'écologie aquatique, Institut national de recherches sur les eaux)

Environnement Canada   Environment Canada

Influence des substances particulaires sur le sort des contaminants dans les écosystèmes aquatiques*

R.J. Allan

*R.J. Allan, conférencier invité principal au Second colloque sur la gestion des eaux de novembre 1983, à l'Institut de technologie Chisholm de Melbourne, Australie. R.J. Allan est chef de la Division des contaminants environnementaux, Institut national de recherches sur les eaux, Centre canadien des eaux intérieures, Burlington (Ontario), Canada L7R 4A6.

ÉTUDE N° 142, SÉRIE SCIENTIFIQUE

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHES EN HYDROLOGIE
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1986

(Available in English on request)

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1986

Nº de catalogue En36-502/142F
ISBN 0-660-91784-X

Table des matières

Page

AVANT-PROPOS v

FOREWORD v

REMERCIEMENTS vii

PARTIE 1. TRANSPORT ET ENFOUISSEMENT 1

PARTIE 2. BIODISPONIBILITÉ, RECYCLAGE ET BIOACCUMULATION 77

RÉFÉRENCES 134

Avant-propos

Ces deux études complémentaires ne sont pas destinées à être un examen exhaustif de toutes les publications qui peuvent porter directement ou non sur le rôle des particules dans le devenir des contaminants, mais plutôt à montrer l'état actuel des techniques, les facteurs et les processus qui participent à ce rôle dans les écosystèmes aquatiques et à proposer à la vérification les points controversés ou les hypothèses. La grandeur du domaine fait que les chercheurs et même les réseaux de spécialistes à l'échelle du globe doivent se contenter de prospecter les domaines qu'ils peuvent. Il subsiste des lacunes importantes dans les connaissances, notamment au point de contact des diverses disciplines de la recherche.

Les deux études ont été sollicitées pour donner le ton à une conférence sur le rôle des particules dans le devenir des polluants, tenue à l'Institut de technologie Chisholm, à Melbourne, en Australie, les 21 et 22 novembre 1983. Le présent rapport (contribution 84-16 de l'INRE) comprend toutes les figures et tous les tableaux présentés en diaporama à la conférence. À cause de contraintes inévitables, les communications plus courtes, qui ne peuvent comprendre que quelques figures et tableaux, paraîtront dans les comptes rendus de la conférence, préparés par B.T. Hart, Directeur administratif du centre des études de l'eau, Institut de technologie Chisholm.

Foreword

These two companion papers are not meant to be exhaustive reviews of all the published literature that may have direct or indirect bearing on the role of particulates in the fate of contaminants. The intention here is to illustrate the overall state of the art, the factors and processes involved in the role of particulates in the fate of contaminants in aquatic ecosystems, and to highlight points of contention or hypotheses for testing. The vast subject area involved restricts individual researchers, or even global networks of experts, to manageable units of investigation. There are still major gaps in knowledge, especially at the interfaces between various research disciplines.

These two papers were invited Keynote presentations at a conference entitled "The Role of Particulate Matter in the Fate of Pollutants," held at the Chisholm Institute of Technology in Melbourne, Australia, November 21 and 22, 1983. This report (NWRI Contribution 84-16) contains all the figures and tables presented as slides at the conference. By necessity, shorter papers, in which only a few figures and tables can be included, will appear in the Proceedings of the Conference, edited by Dr. B.T. Hart, Executive Director, Water Studies Centre, Chisholm Institute of Technology, Melbourne, Australia.

Remerciements

Nous tenons à remercier B.G. Oliver, de l'Institut national de recherches sur les eaux (INRE) et D. Warry, K. Kuntz et R. McCrea, de la Direction générale des eaux intérieures, Région de l'Ontario (DGEI-RO), qui ont bien voulu mettre à notre disposition les rapports dont nous avons pu extraire les renseignements pour démontrer certains des concepts et hypothèses présentés. Nous remercions également B.G. Oliver de nous avoir permis de consulter sa collection de tirés à part. J.H. Carey (INRE) et R. McCrea (DGEI-RO) ont bien voulu discuter avec nous de certains points essentiels. Une aide appréciable nous a également été fournie, sous forme de tirés à part et de tirages préliminaires, par U. Förstner de l'Université technique de Hamburg/Harburg, Hamburg, Allemagne de l'Ouest; qu'il en soit remercié.

Table des matières

Page

PARTIE I. TRANSPORT ET ENFOUISSEMENT

RÉSUMÉ 9

ABSTRACT 9

1. INTRODUCTION 11
   Sources d'information 12

2. APERÇU DE L'INFLUENCE DES PARTICULES SUR LE SORT DES CONTAMINANTS 15

3. SPÉCIATION PARTICULAIRE DES CONTAMINANTS TOXIQUES 18

4. SORPTION DES CONTAMINANTS ORGANIQUES TOXIQUES SUR LES PARTICULES 24

5. RÔLE DES PARTICULES DANS LE TRANSPORT DES MÉTAUX ET SUBSTANCES ORGANIQUES TOXIQUES 29
   Transport du mercure et du mercure méthylique dans le réseau de la rivière Wabigoon 33
   Transport des métaux et substances chimiques organiques toxiques dans le réseau rivière Niagara/lac Ontario 38
     Problème posé par la pollution 39
     Transport des substances chimiques toxiques dans le réseau rivière Niagara/lac Ontario 40
       Transport en phase «aqueuse» 41
       Transport en phase particulaire 45
       Répartition des produits chimiques organiques toxiques 49
       Charges en phase particulaire dans la rivière Niagara 53
   Rôle des particules colloïdales 54
   Rôle des micro-couches superficielles 56

6. ENFOUISSEMENT DES MÉTAUX TOXIQUES ET SUBSTANCES CHIMIQUES ORGANIQUES 58
   Mercure contenu dans les sédiments de fond du réseau des rivières Wabigoon/English 61
   Métaux toxiques contenus dans les sédiments superficiels des Grands lacs 61
   Métaux toxiques contenus dans les sédiments de fond de la rivière Niagara et du lac Ontario 61
   Substances organiques toxiques contenues dans les sédiments superficiels des Grands lacs 69
   Substances organiques toxiques dans les sédiments de fond de la rivière Niagara et du lac Ontario 69

7. CONCLUSIONS 73

8. MÉTHODE DE RECHERCHE 74

Tableaux

Page

1. Pourcentage de cadmium et de zinc non libérés par les matières en suspension dans les eaux fluviales après traitement au NaCl 22
2. Comparaison des valeurs calculées et mesurées de K_{OC} 27
3. Ordre de grandeur estimé des coefficients de partage sédiment/eau pour diverses classes de pesticides 27
4. Résidus de composés organochlorés contenus dans les particules en suspension au confluent de la rivière avec le lac Ontario (fonte des neiges au printemps) 31
5. Charges brutes calculées à partir des concentrations de contaminants dans les particules en suspension et des décharges annuelles moyennes. 31
6. Concentrations de pesticides persistants et de BPC dans les sédiments de fond, les particules en suspension et dans l'eau brute à l'embouchure de la rivière Grand, Ontario 32
7. Pourcentage des charges de pesticides et BPC par rapport aux particules aux embouchures des rivières Grand et Saugeen, se jetant respectivement dans les lacs Érié et Huron 32
8. Concentration des métaux à l'état de traces dans l'eau ambiante de la rivière Niagara, à Niagara-on-the-Lake 41
9. Concentrations totales des BPC et des autres composés organochlorés dans l'eau brute à Niagara-on-the-Lake (1980-1981) 41
10. Concentrations des benzènes chlorés dans la rivière Niagara, à Niagara-on-the-Lake. 43
11. Métaux toxiques contenus dans les particules en suspension et sédiments superficiels dans le lac Érié, la rivière Niagara et le lac Ontario 45
12. Comparaison des concentrations totales et des concentrations extractibles par HCl 0.5 *N* de métaux toxiques contenus dans les sédiments en suspension, à Niagara-on-the-Lake. 47
13. Métaux immédiatement disponibles contenus dans les particules en suspension dans la rivière Niagara 47
14. Concentrations de produits chimiques organiques contenus dans les particules en suspension et les sédiments superficiels, dans le lac Érié, la rivière Niagara et le lac Ontario 48
15. Concentrations de substances organiques chlorées contenues dans les sédiments en suspension dans la rivière Niagara, à Niagara-on-the-Lake. 48
16. Pourcentage de contaminants organochlorés présents en phase aqueuse (APLE). 50
17. Valeurs calculées et valeurs de référence des coefficients de partage pour des composés organiques chlorés dans la rivière Niagara 52
18. Comparaison des valeurs de log K_{OC} pour les particules en sédimentation avec les valeurs calculées 52
19. Pourcentage de contaminant dans la fraction particulaire (en supposant qu'il dépend uniquement du coefficient de partage et de la concentration de solides en suspension). 53
20. Pourcentage de métaux toxiques particulaires transportés par la rivière Niagara dans le lac Ontario, en 1982 53
21. Charges particulaires de produits chimiques organiques transportés dans le lac Ontario. 54
22. Pourcentage de produits chimiques organiques particulaires transportés par la rivière Niagara dans le lac Ontario, 1979-1981 54
23. Pourcentage d'isomères de chlorobenzènes particulaires transportés par la rivière Niagara dans le lac Ontario, en 1982 54

Tableaux (suite)

Page

24. Concentrations maximales de certains hydrocarbures chlorés dans trois compartiments de la rivière Niagara 57
25. Mécanismes d'enrichissement des métaux dans les sédiments lacustres 58

Illustrations

Figure 1. Conceptualisation d'un système toxique 16
Figure 2. Résumé des principaux processus et interactions entre les espèces métalliques dissoutes et particulaires dans les eaux surfaciques 19
Figure 3. Caractéristiques cinétiques de désorption des sédiments dans un marais salant non altéré 20
Figure 4. Mobilité électrophorétique des particules de la rivière Yarra 21
Figure 5. Adsorption du cadmium sur des sédiments provenant d'un marais salant d'estuaire, et soumis à une extraction séquentielle 23
Figure 6. Isotherme d'adsorption du méthoxychlore sur l'argile de Hickory Hill 24
Figure 7. Représentation du coefficient de partage en fonction de la concentration des particules et du type de particules 25
Figure 8. K_{ow} en fonction de la solubilité dans l'eau 25
Figure 9. Coefficient K_p du méthoxychlore en fonction de la teneur en carbone organique particulaire 26
Figure 10. Relation entre log K_{oc} et log K_{ow} pour le limon grossier de Hickory Hill 26
Figure 11. Quantité annuelle (en tonnes) de métaux transportés par les particules en suspension dans les rivières du nord-ouest de l'Europe 30
Figure 12. Relation entre le BPC total et les particules en suspension dans le fleuve Hudson à Schuylerville (New York), avril 1977 30
Figure 13. Réseau des rivières Wabigoon/English, au nord-ouest de l'Ontario 33
Figure 14. Concentration des particules en suspension en fonction du débit, à l'embouchure de la rivière Wabigoon dans le lac Clay 34
Figure 15. Concentrations totales de mercure dans les particules en suspension dans la rivière Wabigoon, 1979 34
Figure 16. Charge totale de mercure pendant le ruissellement de printemps à l'entrée du lac Clay 35
Figure 17. Relation entre les concentrations de mercure total dissous et en suspension dans le réseau de la rivière Wabigoon en périodes de faible débit 35
Figure 18. Charges de mercure, naturelles et anthropogéniques, dans le réseau de la rivière Wabigoon, juillet 1979 à juin 1980 36
Figure 19. Charges de mercure méthylique, naturel et anthropogénique, pour divers sites du réseau de la rivière Wabigoon entre Dryden et le lac Ball, juillet 1979 à juin 1980 36
Figure 20. Variations saisonnières des concentrations de mercure méthylique et de mercure total dans les particules en suspension 37
Figure 21. Concentrations du mercure méthylique particulaire et du mercure total par unité de volume d'eau 37

Illustrations (suite)

Page

Figure 22. Concentrations de mercure méthylique et de mercure total en phase «aqueuse» 37
Figure 23. Pourcentage de mercure méthylique et de mercure total dans les particules en suspension 38
Figure 24. Partie occidentale du bassin du lac Ontario 39
Figure 25. Principale source d'effluents et décharges de résidus à proximité de la rivière Niagara 39
Figure 26. Effet des dunes de sédiments de fond sur la stagnation des déversements chimiques dans les rivières 40
Figure 27. Distribution dans l'eau brute du α-BHC, du total des BPC, des 1,2,3,4-TeCB et du HCB à Niagara-on-the-Lake 42
Figure 28. Extracteur liquide-liquide pour phase aqueuse (APLE) 44
Figure 29. Distribution du total des BPC en phase aqueuse dans la rivière Niagara, à Niagara-on-the-Lake, 1981 45
Figure 30. Distribution du cadmium, du plomb et du chrome dans les particules en suspension dans la rivière Niagara 46
Figure 31. Variations journalières de la concentration d'arsenic dans les particules en suspension dans la rivière Niagara, à Niagara-on-the-Lake 46
Figure 32. Distribution du total des BPC, mirex et du total des chlorobenzènes contenus dans les particules en suspension dans la rivière Niagara à Niagara-on-the-Lake 49
Figure 33. Variations journalières des concentrations du total des BPC et HCB dans les particules en suspension, dans la rivière Niagara à Niagara-on-the-Lake 49
Figure 34. Distribution du total des DDT et des tétrachlorobenzènes dans les particules en suspension, à divers sites sur la rivière Niagara, 1981 50
Figure 35. Concentrations de DDT, de α-BHC et de γ-BHC dans la phase aqueuse et dans les particules en suspension, à divers sites entre le lac Érié et le fleuve St-Laurent 51
Figure 36. Relation entre la concentration des particules en suspension et le pourcentage de contaminant transporté par les particules en suspension 53
Figure 37. Isolation des filaments colloïdaux de l'eau du lac, par séparation physique 55
Figure 38. Métaux lourds contenus dans la fraction pélitique des sédiments des principaux cours d'eau en République fédérale d'Allemagne 59
Figure 39. Distribution du zinc en fonction de la granulométrie dans deux échantillons de sédiments de la Saddle River, en amont et en aval de la zone urbaine de Lodi (New Jersey) 60
Figure 40. Spéciation des métaux contenus sous forme de traces dans des échantillons de sédiments provenant de dix rivières d'Europe centrale et occidentale 60
Figure 41. Profil vertical (en profondeur) du zinc et de ses composés chimiques dans une carotte de sédiments provenant du centre du lac de Constance 60
Figure 42. Distribution des phases solides et des concentrations de zinc en fonction de la densité dans trois échantillons de sédiments provenant du golfe de Spencer, en Australie-Méridionale 60
Figure 43. Concentrations de mercure dans les carottes de sédiments de fond provenant de la rivière Wabigoon 62

Illustrations (suite)

Page

Figure 44. Courbes approximatives des concentrations de mercure dans les sédiments superficiels du réseau des rivières Wabigoon/English, 1980 62
Figure 45. Variation de la concentration de mercure avec la profondeur, lac Clay, bassin occidental, 1971 et 1980 62
Figure 46. Distribution du cadmium dans les sédiments de fond superficiels de la zone orientale des Grands lacs 63
Figure 47. Distribution du cuivre dans les sédiments de fond superficiels de la zone orientale des Grands lacs 64
Figure 48. Distribution du mercure total et du cadmium dans les sédiments de fond superficiels de la rivière Niagara, mai 1981 65
Figure 49. Bassins de sédimentation et dépôts sédimentaires dans le lac Ontario 65
Figure 50. Bathymétrie et site de forage au jet, et distribution du mercure après correction du quartz dans la barre de la rivière Niagara, lac Ontario 66
Figure 51. Distribution de mercure dans les carottes de sédiments 67
Figure 52. Distribution du DDT total et des BPC dans les sédiments de fond superficiels du lac Michigan 67
Figure 53. Distribution du total des BPC et du mirex dans les sédiments de fond superficiels du lac Ontario 68
Figure 54. Distribution des TCDD dans les carottes de sédiments de fond du lac Ontario 70
Figure 55. Distribution des BPC après correction du quartz dans les sédiments de fond superficiels du lac Huron, baie Georgienne et North Channel 70
Figure 56. Distribution des benzènes et toluènes chlorés dans les sédiments de fond du lac Ontario 71
Figure 57. Distribution de l'hexachlorobenzène et du BPC total dans les sédiments de fond de la rivière Niagara, mai 1981 71
Figure 58. Total des di- à hexa- chlorobenzènes, total des BPC et du mirex, en fonction de la profondeur des sédiments et de la date approximative de sédimentation 72

Résumé

Une étude réalisée en 1978 avait montré qu'une grande partie des renseignements sur la chimie des particules en suspension se limitait au phosphore et à ses composés. Pour les sédiments de fond, en plus des données sur le phosphore, on disposait de nombreuses données sur les métaux toxiques mais de très peu d'informations sur les substances organiques toxiques. Au cours des cinq dernières années, des progrès importants ont été réalisés dans l'étude de la spéciation des métaux dans les écosystèmes aquatiques, grâce en particulier à l'application aux sédiments de fond des méthodes d'extraction sélective. Au Canada, des recherches détaillées ont été faites sur le transport et l'enfouissement afin d'étudier le sort des substances organiques et organométalliques toxiques dans les rivières et les lacs pollués. Deux sites canadiens ont été essentiellement utilisés pour les démonstrations de la présente étude, ce sont : 1) le réseau constitué par la rivière Niagara et le lac Ontario pour les métaux toxiques et surtout les substances organiques toxiques et 2) le réseau des rivières English et Wabigoon pour le mercure et le mercure méthylique. Pour l'examen préliminaire du transport et de l'enfouissement des contaminants dans ces réseaux, l'étude fait une description des progrès récents dans : 1) la spéciation des métaux toxiques dans les écosystèmes aquatiques; et 2) la sorption des substances chimiques organiques toxiques par les substances particulaires. Les données présentées ici sur la chimie en phases aqueuse et particulaire ont été obtenues en partie grâce à la mise au point et à l'utilisation sur le terrain de centrifugeuses à grande vitesse et d'extracteurs de liquide/substance aqueuse de grande capacité. Ces derniers ont permis de mieux évaluer l'importance de la phase aqueuse dans le transport des substances chimiques organiques toxiques. L'enfouissement des métaux et substances organiques toxiques est présenté ici en insistant sur : 1) la spéciation des métaux toxiques dans les sédiments de fond; 2) l'utilisation des carottes de sédiments datés pour illustrer l'évolution dans le temps des concentrations de contaminants organiques.

Abstract

A review in 1978 revealed that much of the information on suspended particulate chemistry was limited to phosphorus and its forms. For bottom sediments, in addition to phosphorus data, there was much information on toxic metals but scant information on toxic organics. In the last five years, major steps have been taken in understanding speciation of metals in aquatic ecosystems, especially by application of selective extraction procedures to bottom sediments. In Canada, study of the fate of toxic organometallics and organics in polluted rivers and lakes has involved detailed investigations of transport and burial processes. In this review, two Canadian sites were selected for demonstration purposes: (1) the Niagara River-Lake Ontario system for toxic metals and organics, especially the latter, and (2) the English-Wabigoon River system for mercury and methylmercury. As a preliminary to the examination of transport and burial of contaminants in these systems, the state of the art in (1) toxic metal speciation in aquatic ecosystems and (2) sorption of toxic organic chemicals by particulate matter is reviewed. The data presented on particulate and aqueous phase chemistry rely partly on the development and recent field use of high-speed centrifuges and large-volume aqueous liquid/liquid extractors. The latter have enabled better estimates of the importance of the aqueous phase in the transport of toxic organic chemicals. Burial of toxic metals and organics is discussed with emphasis on (1) bottom sediment toxic metal speciation and (2) the use of age-dated sediment cores to reflect historical changes in organic contaminant loadings.

Introduction

Nous avions eu l'occasion, en 1978, de présenter une étude des progrès réalisés sur la transmission des contaminants par l'intermédiaire des sédiments fluviaux (Allan, 1979)[1]. La plupart des exemples cités alors concernaient le phosphore contenu dans les charges en suspension ou les composés du phosphore dans les sédiments de fond. Les données sur les métaux toxiques étaient rudimentaires et concernaient surtout les concentrations totales de métaux dans les charges en suspension et les sédiments superficiels de fond. On disposait bien à l'époque d'une quantité considérable de données sur la distribution des métaux dans les carottes de sédiments, mais les données provenaient souvent de zones non polluées. En ce qui concerne les substances chimiques organiques toxiques, on connaissait surtout les concentrations dans les sédiments superficiels de fond. Cette étude concluait que les sédiments jouaient un rôle important dans le transport du phosphore, probablement des métaux toxiques et possiblement des substances organiques toxiques hydrophobes. Nous avions à cette occasion fait remarquer qu'il faudrait s'efforcer de résoudre le problème des interactions dans les écosystèmes aquatiques entre substances particulaires et métaux toxiques et plus encore entre substances particulaires et contaminants organiques.

Au cours des cinq années qui se sont écoulées depuis, la quantité de renseignements sur les métaux dans les écosystèmes aquatiques a énormément augmenté. Trois conférences internationales ont eu lieu, portant toutes sur les métaux lourds dans l'environnement. Il existe déjà un ouvrage intitulé *Metal Pollution in the Aquatic Environment* (Förstner et Wittmann, 1981). Des recherches ont été faites sur la spéciation des métaux dans les sédiments de fond à divers endroits en Europe. Depuis 1979, le bassin des rivières Wabigoon et English est devenu le réseau hydrologique ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études portant sur le sort d'un produit chimique (le mercure) (Allan et coll., 1984). La contamination du fleuve Hudson et de la rivière James aux États-Unis a été étudiée en détail (Baker, 1980). Au Canada, le sort des substances chimiques organiques a fait l'objet d'études nombreuses et approfondies, surtout dans la zone orientale des Grands lacs. La rivière Niagara et le lac Ontario constituent le premier site canadien pour l'étude de substances chimiques toxiques et de milieux très variés (Allan et coll., 1983).

Les recherches entreprises au Canada sur les métaux toxiques, les métaux organiques et substances chimiques organiques ont entraîné des dépenses considérables, pour des instruments d'analyse ultramodernes, ainsi que des dépenses en fonds de recherche opérationnelle. Pour étudier le lien entre les progrès récents et nos connaissances de l'influence des particules sur le sort des contaminants, nous nous servons dans cette étude de la base de données recueillie au Canada sur le réseau constitué par la rivière Niagara et le lac Ontario et le réseau des rivières English et Wabigoon. Nous utilisons également des exemples pris dans des ouvrages publiés, surtout des prévisions de laboratoires concernant des facteurs et processus critiques.

Le rôle des particules sur le sort des contaminants couvre pratiquement tous les domaines. Les particules peuvent être biotiques ou abiotiques; leur taille peut se situer entre une limite arbitrairement grande, comme les grains de sable et le zooplancton, et une limite inférieure arbitraire définie par filtrage, centrifugation ou même précipitation de colloïdes. Les particules font partie intégrante des cycles géochimiques et biologiques des lacs et des rivières. Elles affectent et sont affectées par les processus chimiques, physiques et biologiques et sont étroitement liées à la phase aqueuse. Elles influencent et sont influencées par de nombreux processus d'évolution des contaminants. Nous avons divisé ce vaste domaine en deux parties.

La partie I étudie :

a) Les propriétés fondamentales des particules en association avec les métaux toxiques et substances chimiques organiques
b) Les propriétés fondamentales des substances chimiques organiques en association avec des particules
c) L'importance relative des particules en tant que moyen de transport des métaux toxiques et contaminants organiques

[1]On trouvera à la fin de ce rapport les références se rapportant à la partie 1.

d) L'enfouissement des métaux toxiques et contaminants organiques dans les sédiments de fond d'un système aquatique.

La partie II étudie :

a) Les méthodes chimiques et biologiques directes visant à évaluer la biodisponibilité des substances chimiques organiques toxiques

b) Le recyclage des contaminants organiques toxiques par des processus biologiques et physiques

c) L'évaluation indirecte de la biodisponibilité par analyse de la bioaccumulation de contaminants organiques persistants et hydrophobes dans les écosystèmes aquatiques pollués.

Tout au long de ce rapport, nous nous sommes efforcé de faire le point sur nos connaissances actuelles et de faire des recommandations concernant ce qu'il nous faut découvrir. Pour que certaines de ces lacunes soient comblées, il suffit parfois d'augmenter la base de données, ou de faire des études d'évolution, mais pour beaucoup d'entre elles certaines recherches doivent être entreprises. Il a fallu proposer des hypothèses pouvant définir des domaines de vérification lors d'études ultérieures plus approfondies. Il est certain qu'il existe beaucoup de documents sur les mesures et la prévision du sort de nombreuses substances chimiques organiques toxiques. Sous d'autres aspects, nous en sommes encore au stade de définition du problème et nous commençons donc seulement à pouvoir prédire avec précision quel sera le sort de nouvelles substances chimiques organiques dans les écosystèmes aquatiques réels.

SOURCES D'INFORMATION

Les titres de nombreux ouvrages, collections d'articles ou revues spécialisées parus au cours des cinq dernières années semblent indiquer qu'il existe une vaste base de données publiées sur les interactions entre particules et contaminants. Ce n'est pourtant pas le cas. En fait, un grand nombre de ces ouvrages contiennent des articles de nature philosophique; des rapports ou études reprises par les mêmes auteurs; des articles analysant essentiellement les premiers stades d'étude et n'ayant que très peu de nouvelles données à offrir. Toutes ces publications ont bien sûr une certaine valeur et parmi elles peuvent se trouver d'excellents articles.

Le nombre limité des renseignements disponibles dans les ouvrages publiés est d'abord dû au coût des recherches sur les contaminants, et en particulier sur les substances chimiques organiques. De nombreux laboratoires environnementaux qui faisaient de la recherche approfondie sur les substances nutritives ont orienté leurs recherches vers les métaux lourds; quelques-uns d'entre eux seulement peuvent investir les fonds nécessaires pour certaines techniques d'étude des substances chimiques organiques et organométalliques, comme la chromatographie en phase gazeuse par capillarité, la spectrométrie de masse/chromatographie en phase gazeuse par capillarité, la chromatographie liquide à haute pression, la chromatographie gazeuse/absorption atomique. De plus, pour recueillir les échantillons appropriés, il est parfois nécessaire de disposer d'un service de mise au point technique capable de construire ou modifier les dispositifs de prélèvement des carottes de sédiments, les appareils permettant d'extraire l'eau de porosité des sédiments de fond, les centrifugeuses et extracteurs liquide/liquide. La plupart des études biologiques concernant le sort des contaminants exigent un travail intensif. Avant l'analyse, il faut laborieusement recueillir de grands échantillons et les séparer physiquement; citons par exemple la séparation des divers organismes benthiques ou l'analyse du contenu des estomacs de poissons pour suivre la chaîne alimentaire.

Le nombre limité de renseignements est peut-être également dû au fait que la plupart des données sur les contaminants sont recueillies pour les contrôles de conformité et non pas pour vérifier des hypothèses. Ces informations sont en général stockées dans de grands fichiers informatiques anonymes qui sont rarement consultés, sauf lorsque les objectifs ou directives sur la qualité de l'eau ne sont pas respectés. Une grande partie de ces données, utilisée pour les analyses d'évolution, n'est souvent pas publiable. Ce dernier problème est en partie résolu avec les nouveaux types de revues qui insistent sur l'importance de l'interconnexion des informations alors que les revues plus anciennes ont tendance à se spécialiser; il est rare de trouver, par exemple, des articles concernant le sort des contaminants dans cette vaste documentation de recherche moins orientée vers les problèmes de pollution.

En étudiant les nombreux travaux à partir desquels il est possible d'extraire des renseignements sur l'influence des particules sur le sort des contaminants, on s'aperçoit qu'au moins quatre des meilleurs ouvrages parmi les plus récents ont été publiés par des Canadiens travaillant sur les rives du lac Ontario, notamment au Centre canadien des eaux intérieures (CCEI). Ce fait n'est pas trop surprenant, le CCEI étant l'établissement de recherche sur l'eau douce le plus important d'Amérique du Nord et probablement du monde occidental. Le CCEI est situé dans la zone orientale des Grands lacs, la source d'eau douce la plus importante au monde. Mais cette source est aussi contaminée par divers métaux et substances chimiques organiques toxiques. La rivière Niagara, à 50 km du Centre, transporte une variété de métaux toxiques et plus de 400 substances chimiques organiques dont un grand nombre ne sont encore

que des pics non identifiés sur les chromatogrammes. Les quatre ouvrages mentionnés plus haut sont :

1) MacKay, D. (rédacteur). 1982. *Physical Behaviour of PCBs in the Great Lakes.* Ann Arbor Science Pub. Inc., Ann Arbor, Mich., 442 p.

2) Leppard, G. (rédacteur). 1983. *Trace Element Speciation in Surface Waters and Its Ecological Implications.* Plenum Pub. Corp., 320 p.

3) Allan, R.J., A. Mudroch et M. Munawar (rédacteurs). 1983. The Niagara River-Lake Ontario Pollution Problem. Special Issue, J. Great Lakes Res. 9(2) : 109-340.

4) Nriagu, J. et M. Simmons (rédacteurs). 1984. *Toxic Contaminants in the Great Lakes.* Wiley and Sons, 550 p.

Plusieurs articles, en particulier dans (3) ci-dessus, et dans une certaine mesure dans (4) et (1), traitent directement ou indirectement de l'influence des particules sur le sort des substances chimiques. L'ouvrage sur le lac Ontario (4) comprend 19 articles, dont six traitent des aspects des contaminants organiques mais dont aucun ne traite exclusivement des interactions contaminants-particules. L'ouvrage de la conférence de l'OTAN sur la spéciation des métaux (2), qui comprend 17 articles, contient des renseignements importants, mais seulement sur les métaux toxiques. Les articles les plus intéressants pour ce qui nous concerne ici sont ceux de Batley (1983), Leppard (1983), Smies (1983), et celui de Förstner et Salomons (1983b). L'ensemble de ces articles permet au lecteur de se faire une idée correcte du sort des contaminants dans les systèmes d'eau douce et du lien existant avec les processus limnologiques.

Citons en outre quatre autres sources importantes d'information :

1) Baker, R.A. (rédacteur). 1980. *Contaminants and Sediments.* Vol. 1. Fate and Transport, Case Studies, Modeling, Toxicity. Ann Arbor Science Pub. Inc., Michigan, 558 p.

2) Förstner, U. et G.T.W. Wittmann. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment.* Springer-Verlag, 486 p.

3) Sly, P. (rédacteur). 1982. Sediment/Freshwater Interaction. Compte rendu du deuxième colloque international, Kingston (Ontario), Hydrobiologia, 91/92, 700 p.

4) Golterman, H.L., P.G. Sly et R.L. Thomas. 1983. Étude des relations entre la qualité de l'eau et le transport des sédiments. Article technique en hydrologie, nº 26, Unesco, 231 p.

Dans (1), on trouve 26 articles dont trois sont des études détaillées de sites pollués réels. On a notamment analysé plusieurs compartiments aquatiques pour y déterminer les concentrations de Kepone dans la rivière James (Huggett et coll., 1980), de BPC (biphényles polychlorés) dans le fleuve Hudson (Turk, 1980), et de BPC dans le lac Supérieur (Eisenreich et coll., 1980). Cet ouvrage contient également trois articles importants sur les tests de toxicité des sédiments, dont nous ferons mention dans la partie II. Bien que les autres articles inclus dans ces travaux aient une certaine importance, ils n'insistent pas particulièrement sur le transport, la biodisponibilité ni la bioaccumulation des substances chimiques toxiques. Dans (2) ci-dessus, on traite des sédiments de fond contaminés dans les rivières et les lacs, en insistant sur la biodisponibilité des métaux dans les sédiments, telle que déterminée par des techniques d'extraction chimique. Le compte rendu de la conférence sur les interactions entre l'eau douce et les sédiments comprend 68 articles, dont plusieurs traitent des métaux toxiques, mais dont un seul traite des substances chimiques organiques (hydrocarbures aromatiques polynucléaires [HAP]). Sur les dix chapitres dans (4) ci-dessus, publié au début de 1984, trois sont en partie consacrés à des études de cas sur la dispersion et l'enfouissement des contaminants.

Il existe maintenant quatre comptes rendus des conférences internationales sur les métaux lourds dans l'environnement (Hutchinson, 1975; Perry, 1979; Ernst, 1981; et Müller, 1983). Alors qu'il existe une base de données sur les concentrations totales de métaux lourds dans divers milieux, peu nombreux sont les rapports d'étude sur les trajectoires de métaux lourds sur plusieurs années, dans plusieurs milieux, et sur leur sort dans les écosystèmes aquatiques. L'étude la plus complète et la plus approfondie est peut-être, en tout cas au Canada, celle qui vient de se terminer sur les trajectoires et le sort du mercure dans la rivière Wabigoon dans la partie nord-ouest de l'Ontario (Allan et coll., 1984).

L'influence des particules sur le sort des contaminants dans les écosystèmes aquatiques est maintenant considérée comme un facteur important, bien que les articles traitant de cette question essentielle étaient rares en 1982 et même 1983. La présentation de tels articles se fait souvent lors de conférences scientifiques portant sur de vastes sujets ou, au mieux, lors de colloques portant spécialement sur les problèmes de pollution. Les comptes rendus de ces réunions regroupent en général une variété de sujets scientifiques mais les données s'appliquent rarement à des questions portant en particulier sur le sort des contaminants.

En 1983 ont été cependant organisées les premières réunions portant spécialement sur l'interface des particules et contaminants. La Commission mixte internationale a

organisé un atelier de travail (à participation restreinte, au vrai sens du terme) à Bloomfield Hills, au Michigan, sur «L'étude du transport et du sort des polluants liés aux substances particulaires dans les Grands lacs». Cette réunion visait essentiellement à passer en revue les travaux réalisés aux États-Unis. Elle incluait le dépôt atmosphérique des particules, un sujet ouvrant le débat concernant les dispositifs d'échantillonnage et la signification des résultats, ainsi qu'un sujet dont on ne parlera pas ici. Les présentations y étaient faites par d'éminents chercheurs américains, que nous avons parfois mentionnés dans le présent document. La base de données américaine est dense pour tout ce qui concerne les mesures de sorption et les caractéristiques cinétiques ainsi que les processus de mélanges benthiques dans les écosystèmes pollués. La base de données canadienne est par contre plus étendue sur le transport, l'enfouissement et la resuspension dans la rivière Niagara et le lac Ontario. À la fin de 1983 a eu lieu à l'Institut de technologie Chisholm de Melbourne en Australie un colloque spécial sur «L'influence des substances particulaires sur le sort des contaminants dans les écosystèmes aquatiques».

Au début de 1984, l'American Society of Oceanography and Limnology réunissait un colloque spécial sur «L'influence des particules sur le sort des polluants dans les Grands lacs», lors de l'assemblée annuelle à la Nouvelle-Orléans. Certains des articles présentés à cette conférence seront probablement publiés ultérieurement. Un atelier international sur «Les effets des contaminants *in situ*» était prévu pour la fin de 1984 à Aberystwyth, Pays de Galles.

Aperçu de l'influence des particules sur le sort des contaminants

Les substances particulaires jouent un rôle critique sur le mouvement, la spéciation chimique et le sort biologique des métaux toxiques et des contaminants organiques. L'eau, les sédiments et la biote sont les trois milieux intervenant dans le transport des polluants, l'eau étant en général le plus important. Toutefois, les métaux toxiques et la plupart des substances chimiques organiques toxiques couramment détectés sont souvent étroitement associés à des particules en suspension et des sédiments de fond; cette phase devient donc plus importante à certaines périodes, comme en cas d'orage ou pendant le dégel au printemps. Il est souvent plus facile de mesurer les contaminants dans les particules en suspension que dans l'eau filtrée. On a souvent considéré les charges en suspension comme le principal moyen de transport des métaux toxiques, surtout lorsque la charge en suspension est importante.

Les sédiments de fond constituent le principal puits de contaminants dans les écosystèmes aquatiques. La resuspension des sédiments de fond et d'autres processus tels que l'absorption directe par la biote des contaminants contenus dans les sédiments de fond, la bioturbation, et l'établissement d'un nouvel équilibre avec l'eau recouvrant les sédiments, peuvent prolonger la période durant laquelle les contaminants présents dans les sédiments de fond restent biodisponibles et peuvent donc entraîner une bioaccumulation. Pour modéliser le sort aquatique des métaux toxiques et substances organiques hydrophobes, on a besoin des taux limites suivants : taux de sédimentation; taux de resuspension des sédiments; taux de répartition sédiments/eau (et coefficients). Malheureusement, ces taux sont en général dépendants du site car ils sont fonction des propriétés hydrodynamiques, des caractéristiques limnologiques, de la quantité et des types de sédiments. Il peut donc être aussi important de connaître les données limnologiques de chaque système aquatique que de connaître certaines propriétés chimiques dans les environnements contrôlés.

Les particules en suspension ont des concentrations plus élevées de contaminants et donc une composante biodisponible plus grande qui se traduit par un potentiel d'exposition plus élevé qu'en phase aqueuse. Dans les rivières les plus petites, un pourcentage élevé de charges en suspension est en général transporté lors du dégel au printemps ou immédiatement après de fortes chutes de pluie. Au Canada, les charges en suspension résultant de la fonte des neiges et du ruissellement au printemps ont en général une composition fortement minérale (résidus). Par conséquent, les métaux toxiques transportés au printemps correspondent souvent à une faible proportion biodisponible. Les contaminants organiques hydrophobes transportés au printemps sur les sédiments ne sont naturellement pas présents sous forme de minéraux et résidus, et la totalité de la charge peut être potentiellement biodisponible. Pendant les mois d'été, les charges en suspension abiotiques et biotiques ont souvent une composition fortement organique et contiennent une proportion biodisponible plus élevée. La composition des particules influence la spéciation ou la forme sous laquelle un contaminant est transporté, ce qui, à son tour, a un effet sur la biodisponibilité. Les particules biotiques et abiotiques jouent un rôle essentiel dans le transport et le sort des métaux organiques et des contaminants organiques dans les écosystèmes aquatiques, comme l'ont depuis longtemps démontré les recherches agricoles sur l'interaction entre les sols et les matériaux de protection des plantes. Les sciences aquatiques accordent de plus en plus une importance analogue aux particules et à leur influence sur le sort des métaux toxiques et des contaminants organiques.

Dans les rivières, la charge particulaire est le facteur le plus important qui détermine la répartition des contaminants toxiques entre ceux qui sont réellement en solution et ceux qui sont définis opérationnellement comme étant en solution. Au Canada, certaines rivières comme la North Saskatchewan dans les Prairies ont de fortes concentrations de particules en suspension tandis que d'autres, comme la rivière Niagara, ont des concentrations de particules en suspension relativement faibles. Par ailleurs, le volume des particules en suspension transporté dans la rivière Niagara est nettement plus élevé étant donné la différence importante de débit annuel moyen. Il faut tenir compte de toutes ces variables lorsqu'on évalue l'importance des particules par rapport au transport aqueux. Il faut notamment déterminer les interconnexions entre le débit, les concentrations de particules et la spéciation chimique ou

la séparation en compartiments si l'on veut cerner et prévoir le transport et le sort des substances chimiques. Dans les lacs, la présence de particules en suspension de composition abiotique et biotique dépend :

a) de la charge particulaire des rivières se jetant dans le lac;

b) du niveau trophique du lac;

c) des taux de sédimentation;

d) de la prédisposition du lac à divers types de processus de resuspension ou processus maintenant les particules en suspension.

Lorsqu'une rivière se jette dans un lac, une grande partie de sa charge chimique se sédimente rapidement près de l'embouchure, et forme souvent des deltas submergés. Les carottes de sédiments prélevées dans de tels sites illustrent bien la variation dans le temps des charges de contaminants toxiques dans le lac. Des sédiments de fond superficiels prélevés à divers endroits d'un lac peuvent révéler la distribution d'une substance chimique et son sort ultime dans les principaux bassins de sédimentation. La sédimentation n'est pas cependant le dernier stade d'influence des particules sur le sort des substances chimiques. Dans de nombreux lacs peu profonds ou même très grands, on observe souvent une resuspension des particules pouvant créer une couche néphéloïde.

Un rapport intérimaire, rédigé par Eadie et coll. (1983), porte sur la sorption et la répartition, le transport et la fixation des particules, les processus diagénétiques précoces dans les sédiments lacustres, les interactions sur les sédiments et sur les contaminants et organismes benthiques, et ce dans les Grands lacs, principalement les lacs Michigan, Érié et Supérieur. Toutes ces études font intervenir de nombreuses interactions entre particules et métaux toxiques/substances organiques toxiques. Les composés organiques persistants qui ont jusqu'à présent été causes de problèmes majeurs dans les Grands lacs sont les composés faisant l'objet d'une forte répartition sur les particules en suspension et particules de fond. Dans l'ordre chronologique, ce sont : le DDT dans les années 1960; les BPC au début des années 1970; le mirex à la fin des années 1970; les HAP, CB et TCDD au début des années 1980. Tous ces produits chimiques peuvent subir, à des degrés variés, un recyclage interne par processus chimiques, physiques et biologiques. Dans le modèle conceptuel mis au point par Eadie et coll. (1983), les particules sont présentes dans trois compartiments (figure 1). Ce modèle met en relief les nombreux processus dans lesquels les particules jouent un rôle important, notamment les processus 2, 4, 8, 10, 12, 13, 14 et 15. Eadie et coll. (1983) ont établi une liste d'hypothèses pour la vérification des processus influencés par les particules. Nous avons modifié ces hypothèses et nous les avons classées dans quatre catégories : transport, enfouissement, recyclage, bioaccumulation.

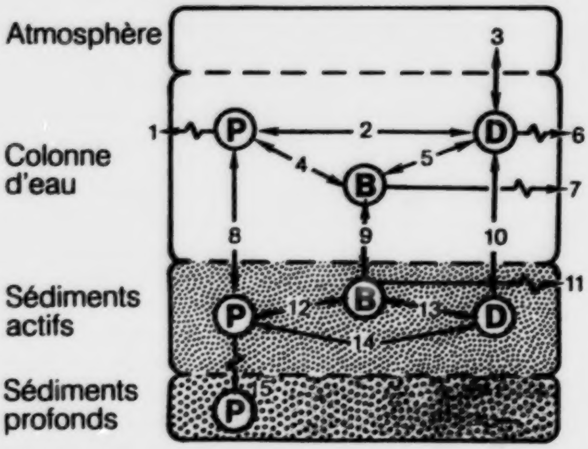

Figure 1. Conceptualisation d'un système toxique. P – phase particulaire; D – phase dissoute; B – chaine alimentaire abrégée. Les flèches correspondant aux divers processus sont numérotées : 1 et 6 (photolyse); 1 et 14 (sorption); 3 (échange air-eau); 4 (pâturage et production de boulettes fécales); 5 (filtrage); 7 et 11 (décomposition biologique); 8 (décantation et resuspension); 9 (dynamique de la chaine alimentaire); 10 (mélange par advection et diffusion); 12 et 13 (interactions benthos-sédiments); 15 (enfouissement et bioturbation) d'après Eadie et coll., 1983).

1) *Transport*

La répartition de contaminants organiques synthétiques choisis est proportionnelle à la solubilité des composants et peut se présenter comme un équilibre.

Le coefficient de partage à l'équilibre est inversement proportionnel à la concentration des particules.

2) *Enfouissement*

Le temps de séjour des particules dans la colonne d'eau est inférieur à un an.

L'enfouissement dans les sédiments profonds est un processus important d'élimination pour certains contaminants organiques.

La sédimentation des boulettes fécales est le principal mécanisme d'élimination de la colonne d'eau pour certains contaminants.

3) *Recyclage*

Le mouvement des contaminants associés à des particules dans les bassins de sédimentation est déterminé par les orages pendant la période de non-stratification.

La descente vers le bas des pentes des contaminants associés à des particules est un mouvement dominé par des processus de la couche néphéloïde.

La resuspension introduit, pendant la période de stratification, des quantités considérables de contaminants dans l'épilimnion.

La resuspension, pendant la période de non-stratification, augmente considérablement la demi-vie des contaminants dans la colonne d'eau.

Les phénomènes de remontée des eaux introduisent dans l'épilimnion une quantité considérable de contaminants associés à des sédiments.

La bioturbation de sédiments récents, combinée à une resuspension, augmente considérablement le temps de séjour de certains contaminants organiques dans la colonne d'eau.

4) *Bioaccumulation*

Une proportion importante de la quantité de contaminants organiques portée par les organismes benthiques provient directement du système sédiments/eaux de porosité.

Une fraction importante de la quantité portée par les poissons prédateurs provient des organismes benthiques.

Plus de 50 % des contaminants portés par le plancton animal, le benthos et les poissons sont absorbés par les nageoires.

Les chercheurs canadiens et américains qui étudient la pollution des Grands lacs tentent de répondre à ces questions et à d'autres questions qui s'y rattachent. La plupart des renseignements donnés ci-après sur la pollution de la rivière Niagara et du lac Ontario ont pour but de vérifier les hypothèses émises et de répondre aux questions posées, notamment dans le cadre de trois activités liées à la qualité de l'eau : contrôle de respect des normes; relevés et analyses de tendance; vérification d'hypothèses.

Spéciation particulaire des contaminants toxiques

Les matériaux en suspension sont des mélanges complexes de minéraux, de solides organiques recouverts d'oxyde de fer et de manganèse et de substances organiques, qui interviennent dans les réactions de sorption avec les métaux et substances organiques toxiques. La sorption des métaux dans les écosystèmes aquatiques s'effectue sur divers substrats et selon divers procédés (Förstner et Salomons, 1983b).

1) *Sorption physique*

Forces de van der Waals.

Interactions ion-dipôle.

Interactions dipôle-dipôle.

Occlusion dans les oxydes de fer, les oxydes d'aluminium, les zéolites.

2) *Sorption chimique*

Liaisons entre les ions en solution et la surface des particules.

Réactions de condensation avec les groupes OH à la surface des composés de Si, Fe, Mn et Al.

3) *Échange d'ions*

Compensation réticulaire de charges négatives ou positives par des ions négatifs ou positifs de la solution.

4) *Sorption sur hydroxydes de Fe/Mn*

Par substitution isomorphe.

Conglomérats amorphes.

«Anciens» revêtements.

5) *Sorption sur substances organiques*

Réactions avec algues et bactéries.

Substances biotiques décomposées.

Colloïdes de poids moléculaire élevé.

Revêtements de poids moléculaire faible sur des substrats d'argile ou d'hydroxydes métalliques.

Bien que les études au laboratoire aient permis de déterminer des constantes complexes de formation en surface pour des milieux donnés, les processus de sorption sont souvent en réalité des interactions beaucoup plus complexes faisant intervenir divers processus de noms génériques comme l'adsorption, la floculation, la polymérisation et la précipitation. Cette dernière se fait par oxydation ou réduction, sous forme de sulfures, carbonates, sulfates, oxydes et hydroxydes.

Le rôle important des particules organiques et inorganiques dans la distribution des contaminants entre phases dissoute et solide est essentiellement dû au fait que les particules sont un terrain favorisant la sorption. Les hydroxydes métastables de fer et de manganèse, qui ont un degré élevé de substitution isomorphique, sont un des milieux principaux de sorption par les sédiments. Certains métaux, comme le cuivre, le cobalt, le nickel et le zinc ont tendance à s'associer au manganèse. D'autres, comme l'arsenic ont tendance à s'associer au fer, au moins dans les nodules Fe/Mn. Un deuxième milieu important de sorption est constitué par un matériau organique qui, dans les systèmes aquatiques, a la plupart des caractéristiques de l'acide fulvique. La capacité de sorption de telles substances organiques naturelles se situe en général entre celle des minéraux argileux et celle des hydroxydes métalliques. La formation de complexes métallo-organiques en solution peut accentuer l'adsorption si les groupes organiques à liaisons coordinées sont adsorbés sur les surfaces des minéraux. Par ailleurs, elle peut aussi empêcher l'adsorption s'il y a formation de forts complexes métal/groupe à liaisons coordinées qui ne sont pas adsorbés sur les surfaces des minéraux. Dans la phase solide, la spéciation des métaux est essentiellement déterminée par la nature des surfaces particulaires. La surface des particules est souvent couverte de fer aqueux et d'oxydes de manganèse, ou de pellicules organiques dont la composition est actuellement inconnue ou seulement hypothétique, mais qui ont le pouvoir d'éliminer les métaux et substances organiques toxiques de la solution. Le vieillissement et d'autres processus diagénétiques ayant lieu après le dépôt des particules peuvent entraîner une redistribution des métaux et des substances organiques toxiques parmi les divers composants des sédiments de fond et des eaux superficielles. Le résultat obtenu est en général une liaison renforcée avec la phase particulaire.

Les sédiments constituent un substrat pour les transformations biogéochimiques entraînant la formation de composés méthylés de certains métaux à l'état de traces, comme le mercure. Les composés méthylés sont recyclés dans les eaux de porosité et dans la colonne d'eau où ils peuvent influencer indirectement la spéciation des métaux dissous. Les changements diagénétiques dans les sédiments de fond peuvent aussi enrichir les substances organiques dissoutes dans les eaux interstitielles et influencer la spéciation des métaux interstitiels à l'état de traces. Les processus physiques, chimiques ou biologiques peuvent libérer ces métaux dans les eaux recouvrant les sédiments où ils peuvent à nouveau influencer la spéciation des métaux qui s'y trouvent. À cause de la concurrence entre les phases organique et inorganique dans les parties «solubles» et «particulaires», il est difficile de prévoir la spéciation ultime d'un métal dans un écosystème aquatique. Cette situation concurrentielle complexe a été représentée sous forme de schéma (figure 2) par Förstner et Salomons (1983b).

Trois principaux critères déterminant le sort des métaux toxiques associés aux particules furent énoncés par Lee (1975) :

1) *Temps*

L'intégration des contaminants aux particules augmente avec le temps.

2) *Âge des précipités*

Plus le précipité d'hydroxyde est vieux, plus sa capacité de sorption est faible.

3) *Substances organiques naturelles*

Le fer et ses métaux associés peuvent se combiner avec des substances organiques naturelles pour former des colloïdes organométalliques.

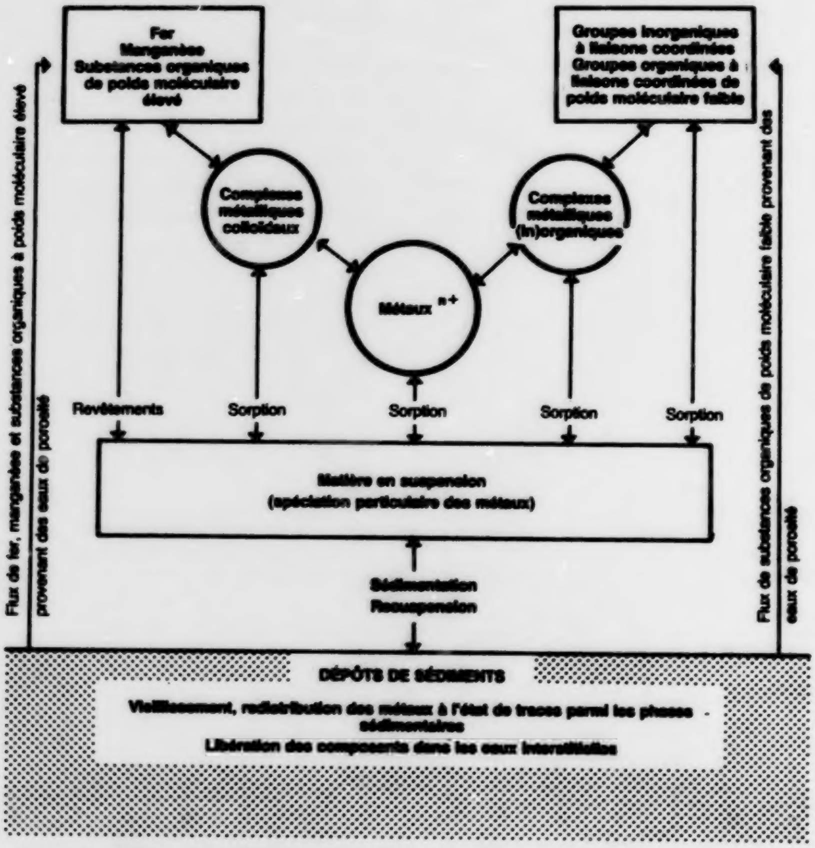

Figure 2. Résumé des principaux processus et interactions entre les espèces métalliques dissoutes et particulaires dans les eaux surfaciques (d'après Förstner et Salomons, 1983b).

Förstner et Salomons (1983b) ont étudié les diverses interactions des particules avec les métaux lourds. Dans l'eau, la sorption des métaux est en général réduite en présence de forts chélateurs organiques. Ainsi, le fait que l'eau soit capable de complexer des substances organiques «dissoutes» a des répercussions sur le transport des métaux dans les eaux surfaciques, sur l'enfouissement et la biodisponibilité. La sorption du cuivre par les groupes organiques à liaisons coordinées est maximale lorsque le pH est élevé. Puisque les groupes à liaisons coordinées et les complexes Cu-groupes à liaisons coordinées se font concurrence pour obtenir les sites en surface, une augmentation d'acidité entraîne une diminution de la sorption Cu-groupes à liaisons coordinées par les solides. D'autre part, s'il y a sorption entre les groupes organiques à liaisons coordinées et l'oxyde de fer recouvrant les particules, ces revêtements risquent de voir augmenter leur capacité de sorption des métaux. En général, si la sorption de la phase particulaire organique/inorganique augmente avec une élévation du pH, les groupes à liaisons coordinées sont «considérés comme tels», mais si la sorption décroît, ils sont considérés comme «métalliques». On abaisse le pH pour éliminer rapidement le plomb et le cadmium ayant subi une sorption préalable dans des sédiments de marais salants (figure 3). Les résultats de cette expérience correspondent à de telles interactions entre métaux/substances organiques et particules.

En milieu marin, la plupart des hydroxydes et carbonates métalliques ne précipitent pas en raison de leurs faibles concentrations. Par contre, le balayage des métaux par les surfaces des solides est considéré comme le principal processus d'élimination de la colonne d'eau. Les particules immergées dans l'eau salée perdent rapidement les caractéristiques de surface qu'elles montrent dans les solutions d'eau douce; à cause des propriétés faiblement électronégatives qu'elles acquièrent, leurs surfaces se recouvrent d'une pellicule organique macromoléculaire. En eau douce, le même processus peut augmenter la capacité des particules à former des complexes sur leurs surfaces. On a déjà suggéré que l'effet des revêtements pouvait expliquer le fait que la capacité de sorption de l'argile «propre» était inférieure à celle des sédiments argileux dans les lits lacustres (Rudd et coll., 1984). Dans les parties artificielles des lacs, les sédiments argileux montrent une capacité supérieure à éliminer le mercure de la solution. Les modèles de sorption fondés sur les solides purs n'offrent pas de perspectives particulièrement utiles, les solides purs étant rares dans la nature.

Les diverses phases organiques et inorganiques des particules sont étroitement liées entre elles car les minéraux argileux, les carbonates et autres matériaux en suspension favorisent le dépôt des hydroxydes de fer et de manganèse qui ont tendance à leur tour à se recouvrir de substances organiques. Dans les systèmes riches en substances organiques naturelles comme les acides humique et fulvique, le rôle des oxydes de fer et de manganèse dans la sorption directe des métaux risque d'être éclipsé par celui des complexes argile/acides humique-fulvique. La formation de complexes organométalliques peut accentuer la répartition

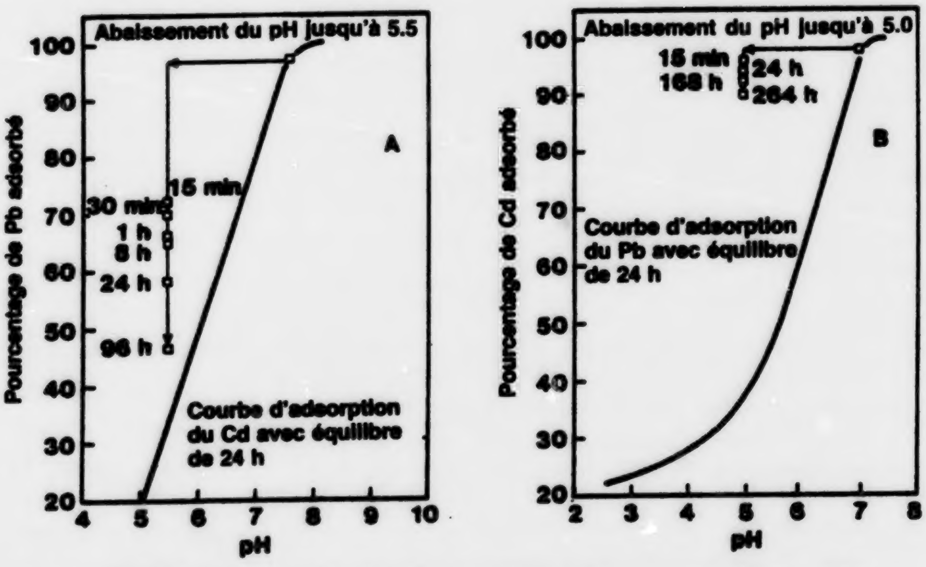

Figure 3. Caractéristiques cinétiques de désorption des sédiments dans un marais salant non altéré : A — plomb; B — cadmium (d'après Salomons et Förstner, 1984).

des métaux sur les particules si les complexes organométalliques formés sont plus capables que les métaux de provoquer une absorption à la surface des particules. Les substances organiques peuvent elles-mêmes se répartir sur les particules et former ensuite des complexes avec les métaux en solution, répartissant les métaux dans la phase particulaire. Le matériau biotique le plus grossier (plancton) sous forme particulaire est en général de taille supérieure à 0.45 μm et peut être séparé par les méthodes habituelles de filtration ou de centrifugation. La plus petite particule organique dans l'eau est présente sous forme de colloïdes et peut former des complexes avec les métaux ou entraîner une sorption avec des substances chimiques organiques dissoutes. Les colloïdes passent à travers les centrifugeuses à grande vitesse. Les sédiments de fond contiennent en général divers niveaux de substances organiques colloïdales qui peuvent jouer un rôle important dans la répartition des métaux et substances chimiques organiques entre les sédiments, les eaux de porosité et les eaux de surface.

Les revêtements organiques sur les particules peuvent provenir d'excrétions d'algues ou de bactéries, de la décomposition de substances végétales et animales, et de l'absorption de colloïdes de faible poids moléculaire. On a observé que les acides organiques faibles, les composés comportant des groupes phénolique et carboxyle, ainsi que les substances organiques naturelles ont tendance à se fixer sur les surfaces oxydées. La sorption atteint son maximum lorsque le pH est voisin de 5 et elle diminue lorsque le pH augmente. Comme nous le verrons plus loin, la relation entre K_d (ou K_{oc}) et K_{ow}, surtout pour les substances chimiques organiques, implique que les substances organiques, peut-être dans de nombreux cas puisque les revêtements organiques sur les particules ne sont pas mesurés pour l'instant, interviennent dans la répartition des substances organiques hydrophobes sur les particules. Pour analyser ces revêtements organiques et le rôle qu'ils jouent dans la répartition des contaminants, il faut faire des recherches de nature plus fondamentale que celles qui sont effectuées à présent à l'aide des techniques actuelles d'extraction chimique sélective. Les mesures d'électrophorèse ont démontré (Hart, 1982), pour 80 particules de la rivière Yarra, que les revêtements à la surface des particules sont homogènes : les charges en surface étaient toutes négatives et la mobilité variait peu selon le type de particules (figure 4).

Le degré de sorption augmente avec le temps, ce qui a déjà été démontré par les études sur les substances nutritives du sol et la biodisponibilité des métaux à l'état de traces. Avec les sédiments aquatiques, on observe également

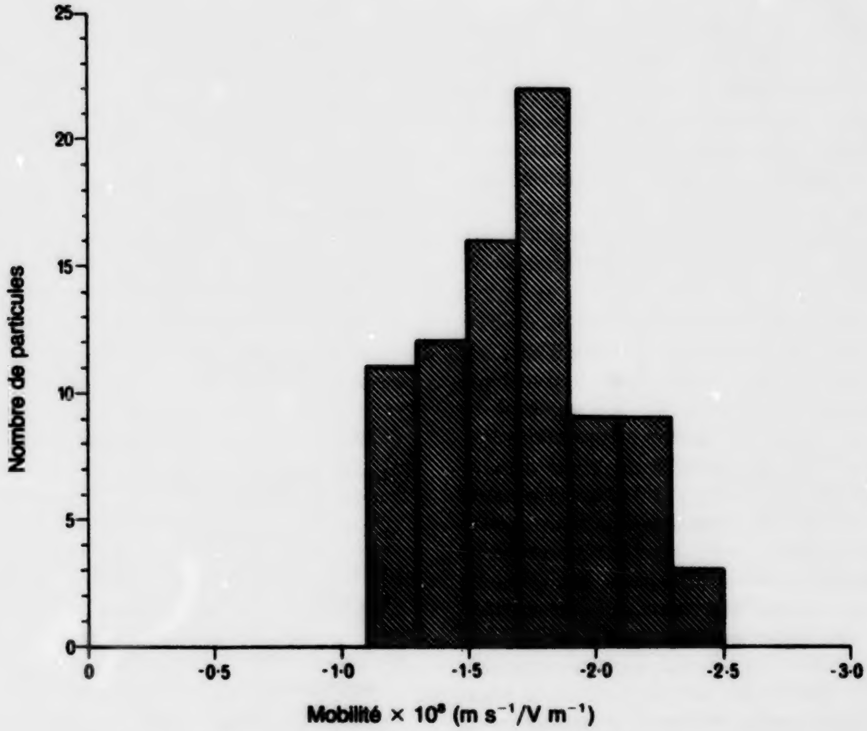

Figure 4. Mobilité électrophorétique des particules de la rivière Yarra (d'après Hart, 1982).

une sorption des métaux qui n'est pas facilement réversible. Ayant ajouté du cadmium et du zinc aux matériaux en suspension dans de l'eau douce, puis laissé la sorption se produire pendant 1 à 60 jours pour ensuite extraire les métaux avec de l'eau de mer contenant 19 % de NaCL, Salomons et Förstner (1984) ont observé que, plus la période de sorption était longue, plus la quantité de métal éliminé était faible (tableau 1). Le même type d'expérience réalisé sur une période de sorption de 7 mois dans des sédiments méditerranéens a montré que le cadmium peut être éliminé à 100 % par un agent extractant acide acétique/acétate d'ammonium, de pH 5.4. Pour Pb, Zn, Cu et Co, l'élimination atteint 50 %, 4 % à 33 %, 0 % et 33 % respectivement. Förstner et Salomons (1983a) font actuellement l'étude d'autres résultats du même type.

Tableau 1. Pourcentage de cadmium et de zinc non libérés par les matières en suspension dans les eaux fluviales après traitement au NaCl

Métal	Temps d'adsorption (jours)				
	1	3	8	24	60
Cadmium (%)	24	30	33	37	40
Zinc (%)	60	67	70	74	88

D'après Salomons et Förstner (1984).

On peut utiliser des techniques d'extraction séquentielle (TES) pour séparer les métaux à l'état de traces dans les phases de transport et de dépôt. Dans le cadre des recherches en agriculture, les TES ont été mises au point au début des années 1950 pour mesurer les composants nutritifs biodisponibles des sols mais elles ont rarement été utilisées pour examiner les métaux à l'état de traces dans les sols. On utilise plutôt un produit chimique, en général un acide dilué pour extraire la totalité du métal biodisponible à l'état de traces. Les agents extractants les plus courants sont le citrate-bicarbonate-dithionite (CBD), l'acide acétique, l'hydrochlorure-hydroxylamine, l'éthylène-diamine-acide tétra-acétique (EDAT), et l'acide oxalique-hydroxylamine. À la fin des années 1970 et au début des années 1980, ont été mises au point des méthodes d'extraction séquentielle des métaux à l'état de traces dans les sédiments aquatiques (Tessier et coll., 1979; Salomons et Förstner, 1984). Les TES peuvent servir à estimer l'amplitude de sorption ou la force des liaisons. Les phases séparées par TES ne sont jamais absolues à cause des effets du rapport solution/solides, de l'état chimique initial des sédiments, et du rendement de la dissolution. Il existe divers agents extractants utilisés ou proposés par des particuliers et devant pouvoir éliminer les métaux à l'état de traces associés aux particules dans les différentes phases (Salomons et Förstner, 1984) :

Phase	Agents extractants
Adsorbée et échange cationique	$BaCL_2$ – triéthanolamine, pH 8.1 $MgCL_2$ Acétate d'ammonium, pH 7
Carbonate	CO_2 – traitement de la suspension Échange de cations acides NaOAc/HOAc – tampon, pH 5
Réductible*	Hydroxylamine acidifiée (+ 0.01 *M* HNO_3) Solution tampon d'oxalate d'ammonium Hydroxylamine-acide acétique Solution tampon dithionite-citrate
Organique†	H_2O_2 – NH_4OAc (pH 2.5) H_2O_2 – HNO_3

*Dans l'ordre approximatif de libération du fer.
†Incluant les sulfures.

Ce n'est que vers la fin des années 1970, lorsque les méthodes d'extraction séquentielle des substances chimiques des sols furent appliquées aux sédiments aquatiques, que les divers agents extractants furent expérimentés et que les diverses phases extraites devinrent pertinentes pour les écosystèmes aquatiques d'eau douce et d'eau de mer. De nombreux métaux toxiques existent dans la nature et il a été essentiel de séparer les composants naturels des composants anthropogéniques (Allan, 1975). Les formes (ou espèces) extraites ont conduit à l'utilisation du terme «spéciation». Les estimations chimiques de spéciation visent en général à estimer la biodisponibilité mais donnent aussi des renseignements utiles sur les modes de transport et d'enfouissement des contaminants. Salomons et Förstner (1984) ont proposé une simple extraction en quatre étapes avec :

1) *Solution acidifiée d'hydrochlorure-hydroxylamine, de pH 2 :*

Extrait les cations échangeables et les métaux liés aux carbonates.

2) *Péroxyde d'hydrogène acidifié*

Élimine la fraction organique.

3) *Acétate d'ammonium*

Élimine tous les ions métalliques réabsorbés pendant l'extraction à l'H_2O_2.

4) *Analyse totale avec fluorure d'hydrogène et acide perchlorique*

Élimine les résidus restant après les trois extractions précédentes.

Les méthodes d'extraction séquentielle sont un sujet perpétuel de controverse et font l'objet de nombreuses études dans le monde entier. Par exemple, l'utilisation auparavant de H_2O_2 permettait de dissoudre les oxydes de fer et de manganèse, surestimant ainsi la teneur en métaux des fractions organiques. Pfeiffer et coll. (1982) ont mis à l'essai une séquence d'extraction en trois étapes avec un mélange tampon d'hydrochlorure-hydroxylamine (pH 2), des solutions d'oxalate ou de dithionite pour différencier la phase réductible des métaux lourds dans les sédiments marins. La solution tampon d'oxalate a donné les meilleures estimations de la fraction authigénique de métal lourd. La solution de dithionite fut abandonnée pour certaines raisons décrites par Tessier et coll. (1979). La solution d'hydrochlorure-hydroxylamine est actuellement considérée comme étant particulièrement valable pour mesurer le recyclage des métaux par libération chimique de métaux (Calmano et Förstner, 1983).

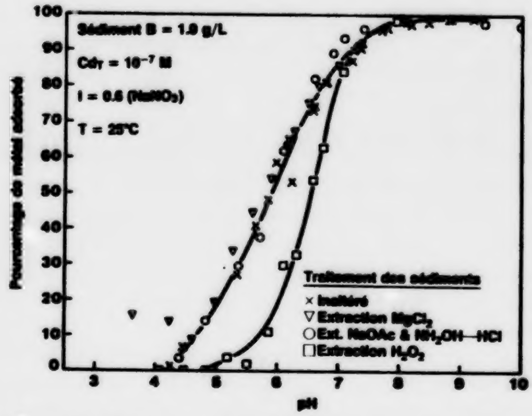

Figure 5. **Adsorption du cadmium sur des sédiments provenant d'un marais salant d'estuaire, et soumis à une extraction séquentielle (d'après Salomons et Förstner 1984).**

Les techniques d'extraction séquentielle sont en général utilisées pour séparer les fractions échangeables, facilement réductibles, modérément réductibles, organiques et résiduelles. Une modification des conditions chimiques libère en général les métaux des deux premières fractions mais des processus biologiques peuvent les libérer de toutes les fractions sauf des dernières. Sur des sédiments de la baie de San Francisco, on a observé que 50 % du cadmium et du cuivre étaient présents dans les phases organiques, tandis que 70 % du plomb total était associé aux oxydes de fer et de manganèse. Les TES ont permis de résoudre les processus de transport de ces métaux sur les particules et les changements de phase au cours de la sédimentation, de l'enfouissement et de la diagénèse. Les TES peuvent servir également à utiliser les sédiments déjà extraits pour obtenir des isothermes de sorption. Ces isothermes donnent des renseignements intéressants sur la phase particulaire responsable de la sorption des métaux. Lion et coll. (1982) ont utilisé cette technique pour déterminer le composant responsable de la sorption du cadmium par les sédiments de marais salants. Le pourcentage de métal absorbé au même pH diminue après élimination du contenu organique des sédiments (figure 5), ce qui signifie que la phase organique est responsable de la sorption du cadmium.

Diverses espèces de métaux ont des effets biologiques différents. L'arsenic apparaît sous forme organique et inorganique. Le cadmium est fortement complexé par des substances organiques, ainsi que le cuivre. La complexation du cuivre, surtout par les acides fulviques, peut réduire sa toxicité. Le mercure inorganique peut être rendu biologiquement non disponible par complexation avec des acides humiques ou par sorption sur les particules. Toutefois, le mercure méthylique est fortement toxique. Dans l'ensemble, il faut trouver une meilleure relation entre la spéciation et la biodisponibilité des métaux, déterminées chimiquement, et les estimations biologiques de toxicité. Très peu de publications traitent de ce sujet, sauf en ce qui concerne le phytoplancton (Smies, 1983). Les travaux effectués jusqu'à présent sont également insuffisants pour ce qui est de l'évaluation *in situ* des effets biologiques des contaminants organiques. On peut utiliser les techniques TES pour évaluer la biodisponibilité et tirer ensuite des conclusions sur l'exposition réelle, afin de prévoir la toxicité. La biote peut agir sur les espèces métalliques elles-mêmes en rejetant un métal sous une forme plus toxique que celle sous laquelle il a été introduit.

En résumé, les minéraux argileux, les agrégats riches en argile et les minéraux lourds sont les principaux transporteurs de métaux toxiques dans les charges en suspension. Toutefois, les principales phases d'accumulation dans certains environnements sont les oxydes de fer et de manganèse, les carbonates et les sulfures. Les TES peuvent être utilisées pour analyser les charges en suspension, afin d'examiner la façon dont les métaux sont transportés. Des métaux anthropogéniques introduits dans les systèmes aquatiques sont en général présents dans les fractions échangeables et facilement réductibles des particules en suspension et des particules de fond. En particulier, on peut analyser des sédiments de fond à l'aide des TES pour montrer les sources de pollution et le degré d'accumulation des métaux toxiques éventuellement enfouis dans les écosystèmes aquatiques.

Sorption des contaminants organiques toxiques sur les particules

Dans les eaux naturelles, le sort des substances chimiques organiques hydrophobes, faiblement solubles (moins de quelques ppm), dépend fortement de leur sorption sur les particules en suspension. La sorption est un processus clé intervenant dans le transport physique des contaminants organiques toxiques, dans leur degré de disponibilité et dans leur bioaccumulation éventuelle (comme on le verra dans la partie II). Puisque les particules réduisent la concentration de polluants «en solution», elles tamponnent la concentration de contaminants immédiatement et directement biodisponible en phase aqueuse. Dans le cadre des recherches sur les sols, on étudie depuis plusieurs décennies les nombreux paramètres chimiques et physiques ainsi que les propriétés des sédiments et solvants (eau), qui affectent la sorption. Étant donné le nombre des facteurs en jeu, comme les concentrations des diverses substances chimiques dans l'eau, les types de sédiments, etc., il ne semble pas possible de concevoir une méthode systématique simple pour prédire les caractéristiques de sorption des sédiments aquatiques.

Karickhoff et coll. (1979) ont été les premiers à mettre au point un prédicteur de répartition des substances chimiques organiques entre l'eau et les sédiments aquatiques. Les travaux qu'ils ont effectués à l'Environmental Research Laboratory, EPA, à Athens (Georgie, É.-U.), sont fondés sur des travaux de recherche pédologique, échelonnés sur plusieurs années, et étudiant la sorption comme cause du faible rendement des pesticides. Dans les sols, on a montré que les substances organiques avaient des propriétés similaires à celles d'un solvant organique (Lambert, 1967). Diverses substances chimiques donnent des isothermes de sorption distincts et uniques pour divers sédiments. Toutefois, étant donné une certaine concentration de substances chimiques dans l'eau et une certaine concentration de sédiments en suspension, on peut mesurer un coefficient spécifique de partage (K_d). Ce coefficient K_d est caractéristique de la substance chimique et du sédiment.

La première caractéristique affectant K_d, et la plus importante, est la *concentration du produit chimique en solution*. Le coefficient K_d est déterminé comme un équilibre constant entre la concentration du contaminant dans la phase particulaire et la concentration en solution, c'est-à-dire que pour une concentration donnée du sédiment, la concentration de la substance chimique en solution détermine la quantité soumise à la sorption (figure 6). Ceci est vrai uniquement pour des concentrations relativement faibles de sédiments, allant jusqu'à 20 mg/L.

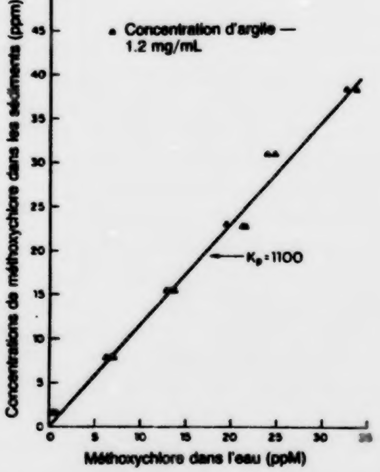

Figure 6. Isotherme d'adsorption du méthoxychlore sur l'argile de Hickory Hill (d'après Karickhoff et coll., 1979).

Le second facteur déterminant est *la concentration des particules en suspension*. Connor et Connolly (1980) ont montré que la concentration des solides absorbants variait en raison inverse du coefficient de partage (rapport de la concentration de phase solide sur la concentration de phase dissoute dans la partie linéaire de l'isotherme de sorption de Langmuir) (figure 7). Sur des sédiments de Range Point, on a observé qu'une variation de concentration des sédiments allant de 100 mg/L à 1000 mg/L faisait baisser le coefficient de partage de 5900 à 3400 pour le kepone. Pour des concentrations de sédiments supérieures à 20 mg/L, la relation de sorption n'est plus linéaire et une quantité de plus en plus faible de la substance chimique est absorbée, c'est-à-dire que le coefficient K_d diminue.

Le troisième facteur déterminant est *le type de particules*. La figure 7 illustre les différences entre la sorption du DDT sur l'illite par rapport à la montmorillonite et la sorption du kepone sur les sédiments de la rivière James par rapport aux sédiments du marais de Range Point.

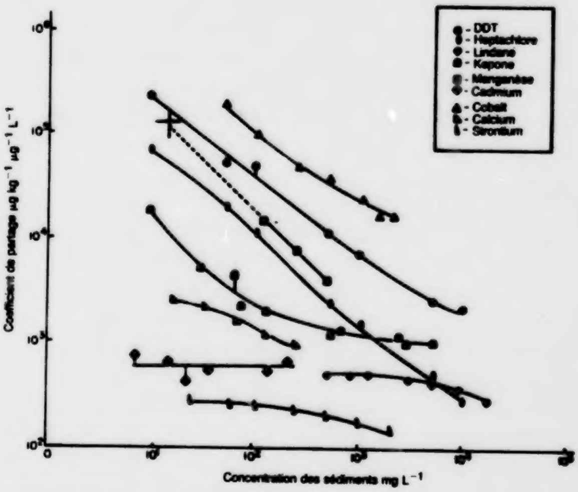

Figure 7. Représentation du coefficient de partage en fonction de la concentration des particules et du type de particules (d'après Connor et Connolly, 1980).

Le quatrième paramètre important déterminant le coefficient de partage est *la teneur en substances organiques naturelles* des particules. En fait, les particules en suspension dans des systèmes aquatiques peuvent être entièrement organiques, comme le zooplancton, le phytoplancton et les bactéries. Par centrifugation de ces substances, on obtient une pâte organique foncée qui, par bioaccumulation et sorption, peut contenir de fortes concentrations de métaux toxiques et de substances chimiques organiques toxiques. D'autres particules en suspension, comme les sédiments de fond en resuspension dans les Grands lacs, sont principalement composées de matériaux inorganiques et ont en général une teneur en carbone organique voisine de 3 %. La teneur organique peut aller jusqu'à 30 % dans de nombreux lacs du Bouclier canadien, où la gyttja constitue le type prédominant de sédiments lacustres. Comme on l'a déjà mentionné, en cas de faibles pourcentages de substances organiques, une partie de ces substances peut prendre la forme de fines pellicules sur les substrats minéraux. L'élimination des substances chimiques organiques toxiques de la solution et leur répartition sur les particules peuvent correspondre moins à un processus de sorption qu'à un processus d'exclusion et de dissolution des substances chimiques organiques dans la couche organique (analogue à un lipide) de la surface des particules. Lorsque la solubilité dans l'eau augmente, le coefficient de partage de l'octanol/eau (K_{ow}) pour une substance chimique organique toxique diminue (figure 8), le composé devenant moins soluble dans un milieu organique analogue à un lipide. La teneur en carbone (OC) (ou la quantité de revêtement organique) des particules en suspension et des particules de fond joue donc un rôle critique pour le degré de partage. La séparation du méthoxychlore est fonction linéaire de la teneur en carbone organique des sédiments (figure 9). Karickhoff et coll. (1979) ont défini le coefficient K_d des sédiments comme étant égal à K_{ow}/OC, où OC est une teneur fractionnaire de carbone organique dans un sédiment. On peut ainsi

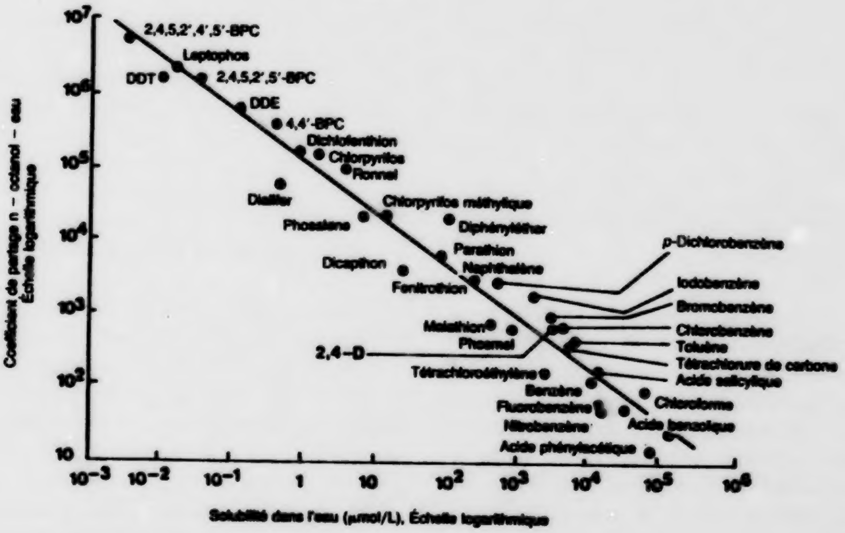

Figure 8. K_{ow} en fonction de la solubilité dans l'eau (d'après Chiou et coll., 1977).

théoriquement prédire K_d à partir du coefficient K_{ow} pour la teneur en carbone chimique et organique d'un sédiment.

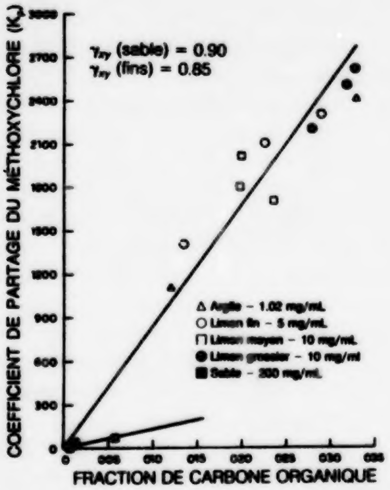

Figure 9. Coefficient K_p du méthoxychlore en fonction de la teneur en carbone organique particulaire (d'après Karickhoff et coll., 1979).

Enfin, le *temps* a un effet sur la sorption des substances chimiques organiques toxiques, puisque 60 % de la sorption totale se produit en général dans les deux à cinq premières minutes. L'équilibre s'établit très rapidement en fonction du temps requis pour contaminer le milieu et prélever des échantillons. La phase de sorption a cependant deux composantes, comme les recherches sur les sols l'ont déjà montré depuis plusieurs années :

1) La composante rapide qui s'accomplit très brièvement et

2) Une composante plus lente qui se produit souvent après plusieurs minutes seulement mais peut durer pendant des semaines ou plus.

Habituellement, les valeurs de K_d déterminées au laboratoire correspondent principalement à une mesure de la composante rapide. Pourtant, sur le terrain où les temps d'exposition peuvent être très longs, la composante plus lente de la sorption risque d'être importante. Lorsque les contaminants des sédiments subissent une désorption, seule la composante rapide devient en général rapidement biodisponible. Cependant, avec le temps, la composante lente peut parfois être libérée dans les écosystèmes aquatiques réels même lorsque l'agent extractant est de l'eau.

On observe de grandes différences, souvent de plusieurs ordres de grandeur, entre les valeurs mesurées de K_{ow} surtout pour les valeurs supérieures à 10^4. Les raisons en sont expérimentales et en relation avec la difficulté de dissoudre des composés organiques très peu solubles; la volatilisation; la contamination de la phase aqueuse par l'octanol; les impuretés chimiques.

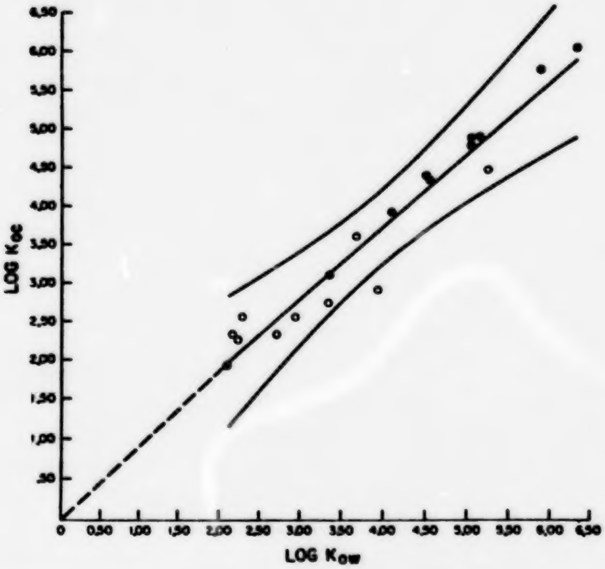

Figure 10. Relation entre log K_{oc} et log K_{ow} pour le limon grossier de Hickory Hill (d'après Brown et Flagg, 1981).

Comme nous l'avons déjà mentionné, Karickhoff et coll. (1979) ont découvert que la sorption était liée à la teneur organique des sédiments (K_{oc} = 0.63 K_{ow}). Brown et Flagg (1981) ont montré que cette relation s'appliquait également pour neuf composés de chloro-s-triazine et dinitroaniline. Ayant repris les données de Karickhoff et coll. (1979), ils ont établi la relation dont la figure 10 est une représentation graphique :

$$\log K_{oc} = 0.937 \log K_{ow} - 0.006 \; (r^2 = 0.95)$$

Karickhoff (1981) a ensuite signalé que les coefficients de partage normalisés sur la teneur en carbone organique des sédiments (K_{oc} = K_p/fraction de carbone organique) sont fortement invariants sur une vaste gamme de types de sédiments. Les équations établies permettent de prédire K_{oc} à un facteur deux près (tableau 2). Elles sont fondées sur les valeurs mesurées de K_{ow} ou sur la solubilité des substances chimiques organiques dans l'eau. Bien que la plupart de ce qui précède soit fondé sur des études antérieures portant sur la sorption des pesticides dans les sols, les ouvrages sur

les sols mentionnent en général des concentrations de contaminants et teneurs en substances organiques plus élevées que celles observées dans les écosystèmes aquatiques; les résultats de Karickhoff constituent une nouvelle base très utile pour prédire la répartition des substances chimiques organiques dans les écosystèmes aquatiques. En résumé :

$$K_{oc} = 0.411\ K_{ow}$$

$$K_p = K_{oc} \times \text{fraction de carbone organique (OC)}$$

ou

$$K_p = 0.411 \times K_{ow} \times \text{fraction de (OC) dans les sédiments}$$

Pavlou et Dexter (1980) ont résumé les coefficients de partage pour les classes de polluants organiques observés dans les écosystèmes aquatiques. K_p se situe dans une gamme de valeurs élevées à faibles; ces caractéristiques allant de non polaires à semi-polaires, puis à polaires traduisent essentiellement les variations de solubilité dans l'eau (tableau 3).

Pour les substances chimiques organiques hydrophobes correspondant à un coefficient K_d de 10^5, dans les rivières dont la concentration des particules en suspension est voisine de 10 mg/L (tout juste supérieure à celle de la rivière Niagara), les calculs montrent que 50 % des substances chimiques appartiennent à la phase particulaire. Si la concentration des particules en suspension s'élève jusqu'à 100 mg/L, comme c'est le cas pour de nombreuses rivières

Tableau 2. Comparaison des valeurs calculées et mesurées de K_{oc}

Composés	Valeurs mesurées (publiées)		Valeurs calculées de log K_{oc}		
	Log K_{ow}	Log K_{oc}	À partir de K_{ow}	À Partir de X_{sol}, mp	À partir de X_{sol}
γ-BHC (lindane)	3.72	3.30	3.33	3.60	3.57
α-BHC	3.80	3.30	3.41	3.17	4.50
1,2-Dichlorobenzène	3.39	2.54	3.00	2.96	2.62
p,p'-DDT	6.19	5.38	5.80	6.81	5.62
22', 44', 66'-BPC	6.34	6.08	5.95	7.28	5.95
22', 44', 55'-BPC	6.72	5.62	6.43	6.42	5.33

D'après Karickhoff (1981).

Tableau 3. Ordre de grandeur estimé des coefficients de partage pour diverses classes de pesticides

Type de pesticide[1]	K	Caractéristiques d'adsorption (sédiments)
Chlorure organique		
Aromatique	10^6-10^3	Peu de moitiés polaires; hydrophobe et interaction van der Waals; effets inductifs
Aliphatique		(substituants polaires, doubles liaisons non conjuguées)
Phosphates organiques		
Dérivés aliphatiques	5×10^3-10^1	Moitiés polaires actives (atomes hétérogènes riches en électrons, hydrogène acide,
Dérivés phényliques	10^3-10^2	azote hétérocyclique)
Hétérocycliques	5×10^2-50	
Carbamates		
Carbamates de méthyle	5×10^2-2	Fortement polaire; solubilité renforcée; adsorption réduite par rapport aux
Thiocarbamates	5×10^2-50	chlorures organiques
Nitroanilines	1×10^3-50	Groupes polaires non conjugués (contribuent aux interactions électrostatiques); grandes molécules; forces hydrophobes intenses
Triazines	8-1	Groupes polaires ionisables (amino-hydrogènes); liaison hydrophobe avec l'eau, faible adsorption sur les sols

[1] Nombre total de composés analysés : 160.

D'après Pavlou et Dexter (1980).

en période de fort débit, il arrive que 90 % de la masse des contaminants appartienne à la phase particulaire (Olsen et coll., 1982). Dans de nombreuses régions du globe, on trouve des rivières (et lacs) où la concentration de particules en suspension dépasse même 100 mg/L à certaines périodes.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, les polluants chargés, comme les métaux, auront tendance à s'associer aux particules par liaison hydrogène ou interactions ion-dipôle. Une caractéristique plus importante des substances non polaires, comme certaines substances chimiques organiques, est leur tendance à se placer à une phase aqueuse limite. C'est ce que Parks (1975) appelle liaison hydrophobe. Si elle est légèrement polaire, la molécule de polluant organique va s'orienter de manière à éloigner les groupes fonctionnels hydrophobes de la phase aqueuse et à diriger la structure polarisée vers l'eau. Dans l'eau, cependant, les polluants organiques s'associent ou s'incorporent à d'autres particules organiques, biotiques ou abiotiques, ainsi qu'à des colloïdes organiques.

En résumé, les principaux facteurs ayant une influence sur le partage des substances chimiques organiques toxiques dans les écosystèmes aquatiques sont les mêmes que ceux étudiés en détail par les pédologues. Ce sont, par ordre d'importance : la solubilité de la substance chimique; la concentration de la substance chimique; la concentration des sédiments; le type de sédiments, en particulier sa teneur en substances organiques ou le degré de stratification lipide; le temps (réversible ou relativement irréversible); la concentration des autres substances chimiques et des ions en solution; la température. Parmi tous ces facteurs, seules les propriétés initiales de la substance chimique sont définies. Tous les autres facteurs dépendent du site et sont influencés par divers processus limnologiques. Ainsi, bien que les tests au laboratoire permettent de mieux cerner le sort des contaminants aquatiques, leur sort réel dépend souvent du site, et toute mesure visant à contrôler les produits chimiques à un site donné ne devrait être prise que lorsque le site a fait l'objet d'une enquête approfondie.

Rôle des particules dans le transport des métaux et substances organiques toxiques

Les particules en suspension et les sédiments de fond sont souvent utilisés pour détecter les métaux et substances organiques toxiques car leurs concentrations sont souvent de l'ordre de quelques parties par million (ppm) ou parties par milliard (ppM), respectivement. En phase aqueuse, les concentrations des métaux et substances organiques toxiques sont souvent de quelques parties par trillion (ppt) ou même de quelques parties par quadrillion (ppq), respectivement, et sont donc difficiles à mesurer avec précision. Les particules en suspension peuvent absorber une grande partie des substances chimiques anthropogéniques provenant de sources isolées. Les procédures utilisées pour suivre les itinéraires des polluants et déterminer ce qu'ils sont devenus font en général intervenir les types d'étude suivants :

a) Émission par une seule source
b) Rapports des contaminants entre eux ou vis-à-vis d'un composant naturel
c) Substances chimiques organiques ou radionuclides provenant d'une source unique, et évolution des charges dans le temps
d) Utilisation de radiotraceurs.

Il est plus difficile de prédire le sort des polluants associés à de fines granules que lorsque les substances chimiques sont en solution. La dynamique des petites particules est gouvernée par les processus physiques, chimiques et biologiques qui ont un effet sur le sort des particules elles-mêmes (Olsen et coll., 1982) et donc sur les polluants qui leur sont associés. Lorsqu'un polluant devient associé à une particule, son comportement pendant le transport est influencé par :

a) La sorption/désorption
b) La floculation
c) La précipitation et la coprécipitation
d) La dégradation et les transformations
e) La bioaccumulation
f) Les phénomènes à court terme (crues, rafales de vent)
g) Les taux de sédimentation
h) Les épisodes de suspension répétée
i) La libération des eaux de porosité
j) L'enfouissement.

L'enfouissement dans les sédiments de fond fait intervenir les processus suivants :

a) Accumulation
b) Mélange
c) Minéralisation.

Il est nécessaire d'approfondir nos connaissances sur les taux de transfert correspondant à tous les processus indiqués ci-dessus.

Dans les fleuves ayant de fortes charges en suspension, comme le Mississippi, le Yukon et l'Amazone, 90 % des charges totales de Co, Cu, Zn, Cr et Ni sont transportées sous forme de particules. En général, la presque totalité des métaux se trouve dans les minéraux (Presley et coll., 1980) ou dans les substances résiduelles des TES. Lorsque les concentrations totales de métaux dans les sédiments en suspension sont définies, les charges totales transportées par ce moyen peuvent être très importantes. Förstner et Salomons (1983b) ont recueilli des données correspondant à certaines rivières du Nord-Ouest de l'Europe (figure 11).

Les composés organiques hydrophobes introduits dans les écosystèmes aquatiques se dispersent et s'accumulent, essentiellement sous l'influence des mouvements de particules. Dans le fleuve Hudson, le transport en masse des BPC vers l'océan s'effectue pendant le ruissellement de printemps et pendant certains orages, lorsque les concentrations de particules en suspension sont élevées (Bopp et coll., 1981). La concentration totale d'une substance chimique hydrophobe transportée dans un réseau hydrographique peut être une indication directe de la quantité de charge en suspension. Cette relation a été démontrée par Feltz (1980) pour la quantité totale de BPC dans le fleuve Hudson à partir de données recueillies par Turk (1980) (figure 12). Dans certaines rivières, la productivité biologique pendant les périodes de température élevées devient

le facteur essentiel qui influence le transport de contaminants par les particules. Dans la rivière James, qui passe par Richmond en Virginie avant de se diriger vers la baie Chesapeake, les concentrations les plus élevées de BPC,

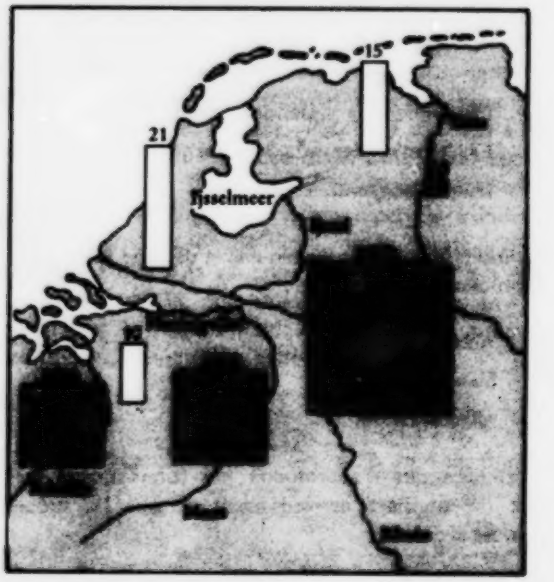

Figure 11. Quantité annuelle (en tonnes) de métaux transportés par les particules en suspension dans les rivières du nord-ouest de l'Europe. Gris – charge, en tonnes des sédiments en suspension; blanc – quantité de sédiments de fond excavés par dragage (d'après Förstner et Salomons, 1983b).

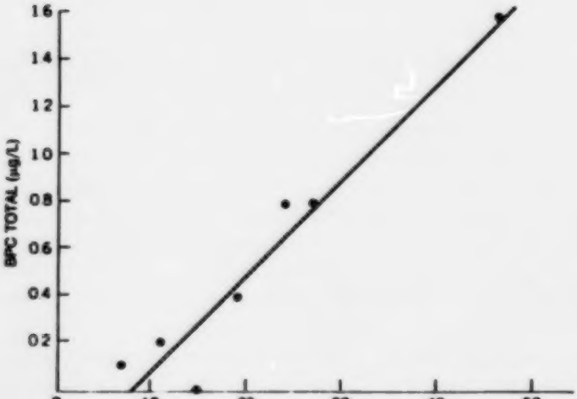

Figure 12. Relation entre le BPC total et les particules en suspension dans le fleuve Hudson à Schuylerville (New York), avril 1977 (d'après Feltz, 1980).

de DDT et de kepone sur les particules en suspension, observées pendant les mois d'été où le débit est faible, résultent d'une augmentation du partage sur les particules organiques en suspension (Huggett et Bender, 1980). Cette augmentation est due à l'accroissement de productivité primaire en été. Huggett et coll. (1980) ont mesuré des concentrations de 20 à 200 ppm de kepone dans les particules en suspension dans la rivière James. Les concentrations de kepone atteignent 190 ppM dans les sédiments de fond de la rivière, 1.3 ppm dans le phytoplancton, 4.8 ppm dans le zooplancton et elles varient entre 0.08 ppm et 2.7 ppm dans divers types de poisson. On trouve jusqu'à 10 ppm de kepone dans les muscles du bar-perche. Comme on pouvait s'y attendre, la concentration de kepone dans les sédiments de fond est maximale à la surface de transition entre l'eau douce et l'eau salée, principalement à cause du taux plus élevé de sédimentation à cet endroit. Près de la source initiale de kepone, les concentrations sont plus élevées dans les sédiments grossiers de 63 μm. Dans la partie inférieure de l'estuaire, les concentrations maximales de sédiments de fond sont dans les particules de taille inférieure à 3.9 μm et correspondent à une forte teneur en carbone. Le coefficient de partage des sédiments dans l'eau pour le kepone est voisin de 6×10^4. En utilisant ce coefficient de partage, on peut prévoir des concentrations dans l'eau voisines de 45 ppt. La teneur des sédiments en substances organiques est bien sûr un élément important en ce qui concerne le partage du kepone et sa bioaccumulation. Les concentrations les plus élevées de kepone ne sont pas au sommet de la chaîne alimentaire, et l'on observe également cette distribution pour d'autres contaminants fortement hydrophobes et fortement toxiques dans d'autres écosystèmes aquatiques.

Lorsqu'on étudie le sort des contaminants, il faut toujours tenir compte de la proportion de contaminants dans «l'eau» par rapport à la proportion dans les particules en suspension. Bien que les concentrations dans la matière en suspension puissent être élevées, la proportion dans ce milieu, même pour des composants très hydrophobes, peut être faible. Par exemple, dans le lac Supérieur, Eisenreich et coll. (1980) ont trouvé des concentrations de BPC voisines de 130 ppM à la surface des flocs déposés au fond du lac. Supposant que cette valeur corresponde à la concentration des particules décantées, donnant à Kd la valeur 5×10^4 et utilisant la valeur connue de concentrations des particules en suspension dans le lac, qui est égale à 0.5 ng/L, ils ont calculé que les quantités relatives de BPC dans les particules par rapport à l'eau doivent être respectivement de 0.07 ng/L et 2.6 ng/L. La phase aqueuse correspond donc à plus de 97 % de la quantité totale du BPC dans un litre d'eau du lac Supérieur. La quantité totale mesurée de BPC dans un échantillon d'eau du lac est approximativement de 1.8 ng/L, ce qui confirme ces calculs.

Frank et coll. (1981b) ont recueilli et analysé des particules en suspension provenant d'embouchures de nombreux cours d'eau canadiens qui se jettent dans les lacs Ontario, Érié et Huron. Les échantillons ont été prélevés à l'aide du séparateur à débit continu Westfalia KDD60S. Les 105 cours d'eau dont proviennent les échantillons contiennent tous des solides en suspension contaminés par du DDT, par ses métabolites et par du BPC. La concentration moyenne la plus élevée de DDT, égale à 365 ppM, a été observée dans des cours d'eau de la péninsule du Niagara qui se jettent dans le lac Ontario. Les charges les plus élevées de DDT dans des particules en suspension ont été observées dans les cours d'eau dont les charges de sédiments en suspension sont les plus élevées. La concentration maximale de BPC dans des particules en suspension, égale à 191 ppM, a été observée dans une zone urbaine-industrielle au bord du lac Ontario. Parmi les principaux produits chimiques analysés, on a détecté du DDT, du BPC et de la dieldrine (tableau 4). On a pu calculer (tableau 5) les charges particulaires totales de diverses substances chimiques dans certaines parties de la zone inférieure des Grands lacs en utilisant les données chimiques de 105 cours d'eau et les

Tableau 4. Résidus de composés organochlorés contenus dans les particules en suspension au confluent de la rivière avec le lac Ontario (fonte des neiges au printemps)

Lieu	Cours d'eau	Teneur dans les solides en suspension séchés (µg/kg)[1]				Décharge moyenne annuelle de solides en suspension (tonnes métriques/an)
		ΣDDT	HEoD	HCB	BPC	
Rive nord du lac Ontario	Ruis. Butler	31	0.5		120	288
	Riv. Salem	49	<0.1		70	44
	Ruis. Colbourne	18	<0.1		500	465
	Ruis. Shelter Valley	18	1.0		80	684
	Ruis. Cobourg	33	<0.1	<1.0	80	2 188
	Ruis. Wilmot	7	0.5		130	1 177
	Riv. Oshawa	97	0.5		120	1 925
	Ruis. Pringle	2	<0.1		NC[2]	263
	Ruis. Lynde	19	3.0		120	2 663
	Ruis. Duffin	17	0.5	<1.0	20	341
	Riv. Rouge	46	4.0		150	4 768
	Riv. Humber	12	<0.1		230	18 612
	Ruis. Mimico	15	4.0		20	1 735
	Ruis. Etobicoke	11	<0.1		200	3 564
	Riv. Credit	8	<0.1		120	12 625
	Ruis. Oakville	NC[2]	<0.1		1000	4 454
	Ruis. Bronte	3	0.5		100	5 606
Moyenne[3]		24	1.0	2.3	191	
É.T.[4]		24	1.3	–	242	

[1]Aucune quantité de chlordane ou d'endrine ou d'insecticides de phosphates organiques détectée dans les solides en suspension.
[2]Non calculé.
[3]Moyenne arithmétique.
[4]Écart type.

D'après Frank et coll. (1981b).

Tableau 5. Charges brutes calculées à partir des concentrations de contaminants dans les particules en suspension et des décharges annuelles moyennes

Lacs et sections de lac	Nbre de cours d'eau	Charges de solides en suspension (tonnes métriques/an)	Charge brute (g)		
			ΣDDT	Dieldrine	BPC
Baie de Quinte, lac Ontario	7	50 676	911	19.2	1873
Rive nord, lac Ontario	23	89 529	1458	135	1293
Rive sud-ouest, lac Ontario	12	8 352	1002	26.7	1520
Affluents de la riv. Niagara	5	1 406	72.9	0.57	141
Rive nord, lac Érié	18	154 135	6866	240	5914
Affluents de la riv. Detroit	3	12 047	427	51.6	1024

D'après Frank et coll. (1981b).

charges totales annuelles de particules en suspension dans les cours d'eau. Frank et coll. (1979a) et Frank et coll. (1981b) ont fait des relevés similaires aux embouchures de rivières pour déterminer les quantités de résidus de triazine et de BPC transportés dans les Grands lacs par des particules en suspension dans les petits cours d'eau et rivières canadiens. La concentration moyenne la plus élevée de résidus de triazine (4 µg/L) a été observée dans un affluent du lac Érié. La triazine a un faible coefficient K_d et aucun résidu de triazine n'a été détecté dans les échantillons de

Tableau 6. Concentrations de pesticides persistants et de BPC dans les sédiments de fond, les particules en suspension et dans l'eau brute à l'embouchure de la rivière Grand, Ontario

Année	Produits chimiques	Sédiments du lit de la rivière[1] (µg/kg [ppM])		Sédiments en suspension (µg/kg [ppM])		Eau brute (ng/L [ppt])	
		Moy.	Interv.	Moy.	Interv.	Moy.	Interv.
1975-76	ΣDDT			10	5-15	2.7	ND-24
	Chlordane	(COMME		2	1-3	0.4	ND-5
	Dieldrine	CI-DESSOUS)		0.9	ND-1.9	0.7	ND-4
	Heptachlore-époxyde			4.7	ND-9.4	0.07	ND-1
	BPC			56	23-80	5.8	ND-100
	Nbre d'échantillons					20	
1976-77	ΣDDT	21	ND-60	13	ND-65	1.5	ND-15
	α-BHC	3	ND-10	2	ND-10	ND	ND
	Chlordane	6	ND-17	4.5	ND-3	0.1	ND-1
	Dieldrine	2	ND-5	0.3	ND-3	0.4	ND-2
	Endrine	1	ND-2	ND	ND	0.1	ND-1
	Heptachlore-époxyde	1	ND-3	0.3	ND-3	0.03	ND-1
	BPC	25	ND-40	70	2-120	3.7	ND-100
	Nbre d'échantillons	3		19		30	

[1] Pour les sédiments de fond, valeurs obtenues une seule fois.

ND – Non détecté.

D'après Frank (1981) et Frank et coll. (1981b).

Tableau 7. Pourcentage des charges de pesticides et BPC par rapport aux particules aux embouchures des rivières Grand et Saugeen, se jetant respectivement dans les lacs Érié et Huron

Pesticides* et BPC	Aux embouchures (kg/an) 1975-76 Solides en suspension	Phase aqueuse	% de particules	1976-77 Solides en suspension	Phase aqueuse	% de particules
Rivière Grand						
α-BHC	0	0	0	1.0	0	100
Chlordane	0.67	1.09	38	2.26	0.21	91
ΣDDT	3.34	7.36	31	6.53	3.08	68
Dieldrine	0.30	1.91	14	0.15	0.82	15
Endrine	0	0.27	0	0	0.21	0
Heptachlore-époxyde	1.57	0.19	89	0.15	0.06	71
Lindane	0	0	0	0.20	0	100
BPC	18.7	15.8	54	35.1	7.6	82
Simazine	0	3.27	0	0	0.62	0
Rivière Saugeen						
Chlordane	0.39	0.22	64	0.49	0.38	56
ΣDDT	1.17	0.44	73	0.82	0.76	52
Dieldrine	0.04	0.22	15	0.11	0.15	42
Heptachlore-époxyde	0	0	0	0.16	0.10	62
BPC	7.0	0.5	93	10.3	0.6	94

*Ni l'endosulfan ni le mirex n'ont été détectés dans la rivière Grand. Ni endrine, lindane ou simazine n'ont été détectés dans la rivière Saugeen.

D'après Frank (1981).

particules en suspension. Frank et coll (1981b) ont déterminé les concentrations de BPC et de divers pesticides, comprenant le DDT, la dieldrine, le chlordane et la triazine dans la rivière Grand, qui est la rivière ayant le plus vaste bassin hydrographique du côté canadien des Grands lacs (tableau 6). Seuls des produits chimiques persistants connus ont été détectés à l'embouchure de la rivière, bien que de nombreux pesticides non persistants aient été détectés peu après vaporisation sur les sites concernés. On a trouvé du BPC dans tout le bassin et la perte de BPC à l'embouchure de la rivière Grand est voisine de 35 kg/an. On n'a pas détecté de mirex à l'embouchure de la rivière Grand et bien que la triazine soit le pesticide le plus couramment utilisé, il semble que seulement 0.6 % des quantités rejetées dans la rivière atteignent l'embouchure. À partir des concentrations et des valeurs de débit et de charge de particules en suspension, on a calculé (Frank, 1981) les charges de phases aqueuses et de particules en suspension dans les rivières Grand et Saugeen (tableau 7).

TRANSPORT DU MERCURE ET DU MERCURE MÉTHYLIQUE DANS LE RÉSEAU DE LA RIVIÈRE WABIGOON

Le réseau des rivières Wabigoon et English, dans la partie nord-ouest de l'Ontario (figure 13) est le site canadien où le transport, l'enfouissement, le recyclage et la bioaccumulation d'un seul métal ont été étudiés le plus en détail. Sortant du lac Wabigoon, la rivière traverse la ville de Dryden et atteint le lac Winnipeg situé environ 160 km à l'ouest. À Dryden se trouve une usine de pâte et papier;

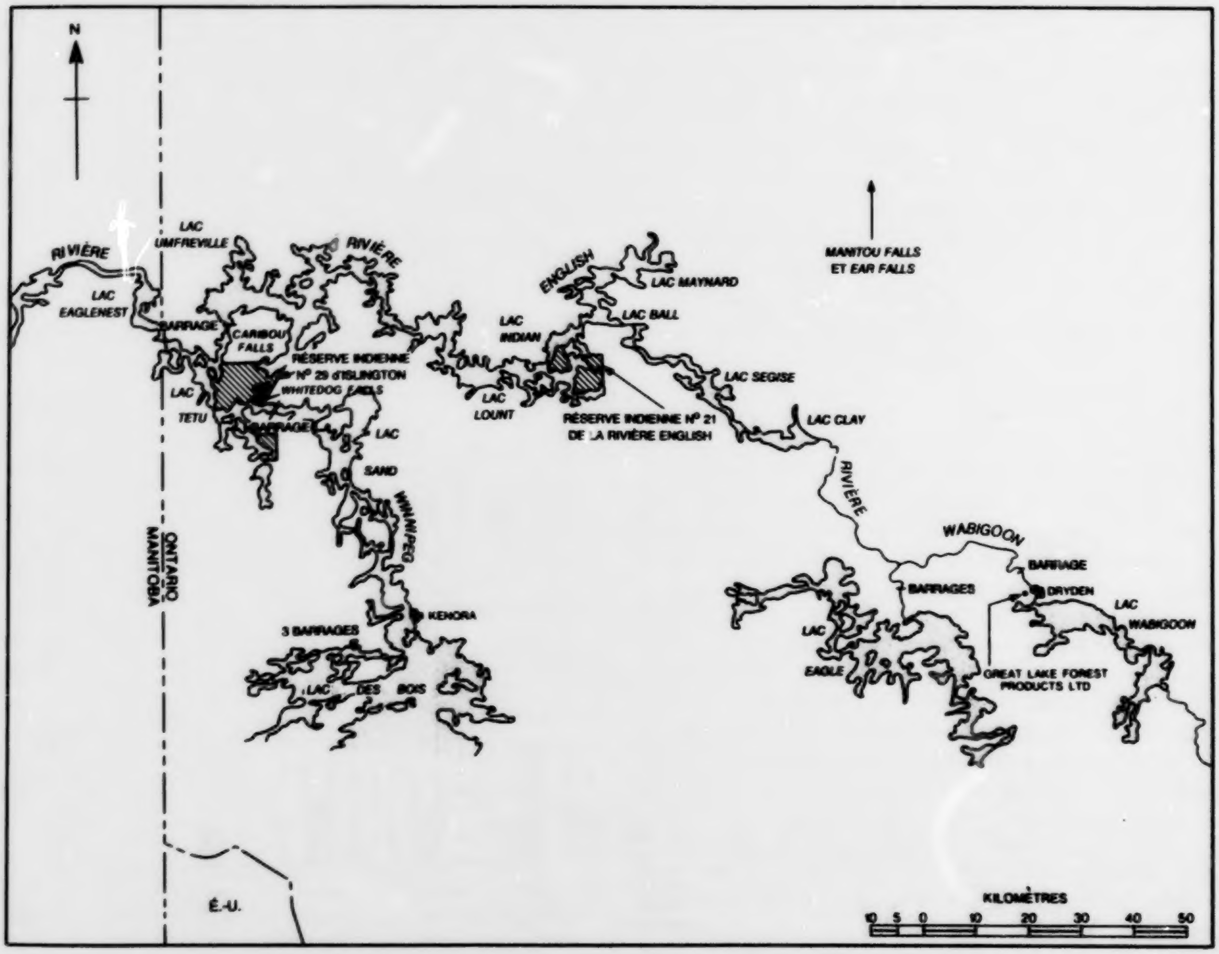

Figure 13. Réseau des rivières Wabigoon/English, au nord-ouest de l'Ontario (d'après Parks et coll., 1984).

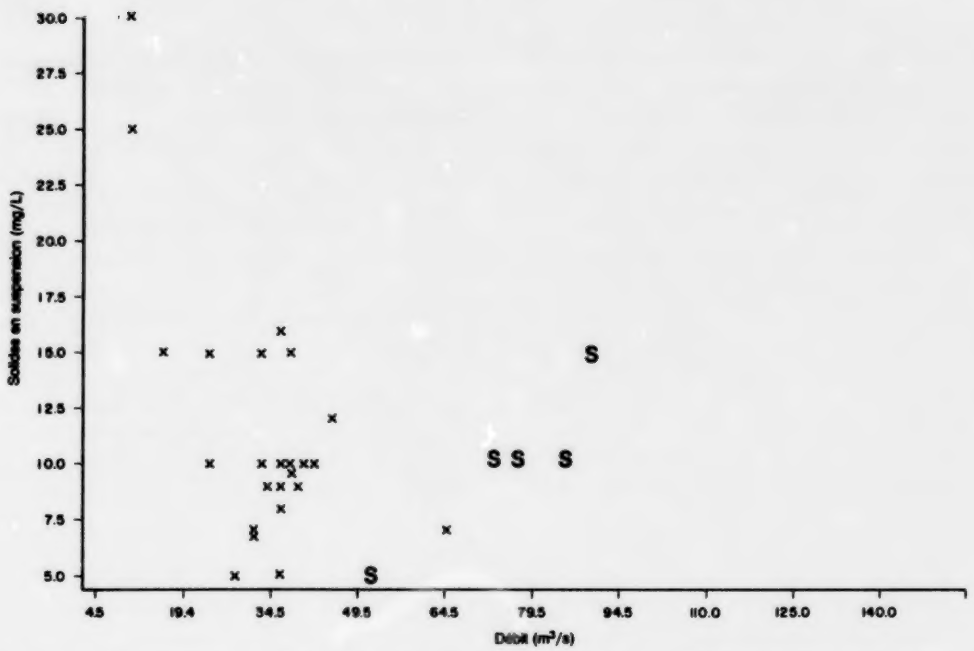

Figure 14. Concentration des particules en suspension en fonction du débit, à l'embouchure de la rivière Wabigoon dans le lac Clay (d'après Parks et coll., 1984).

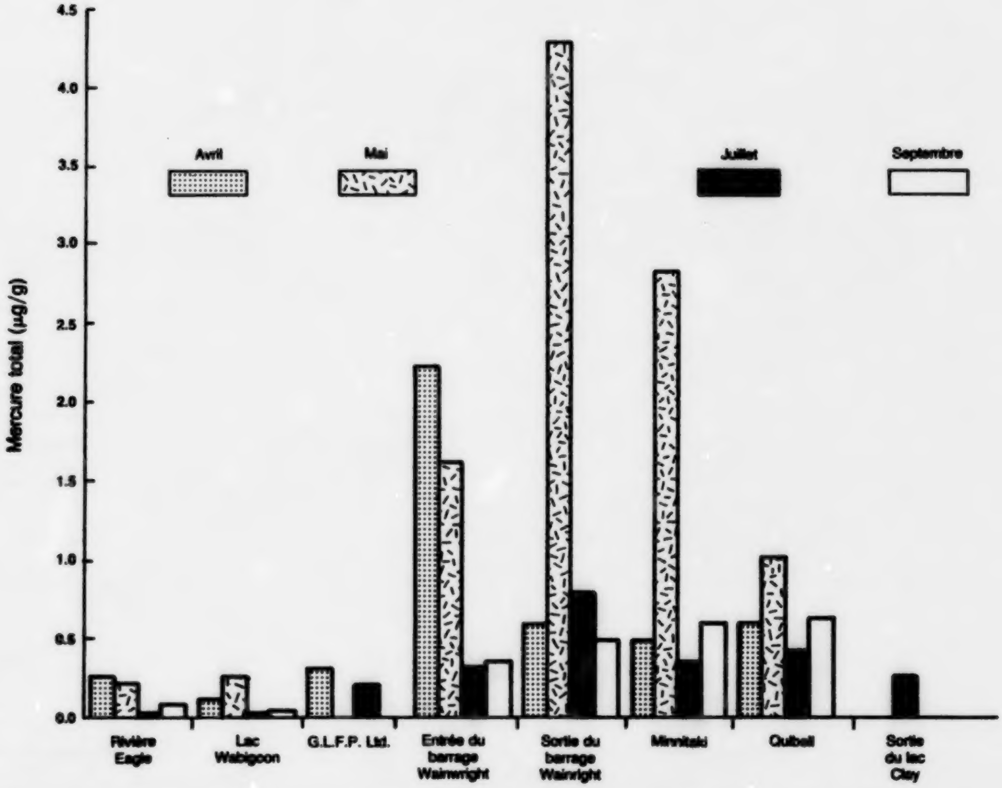

Figure 15. Concentrations totales de mercure dans les particules en suspension dans la rivière Wabigoon, 1979 (d'après Parks et coll., 1984).

une usine de chloralcali y a fonctionné entre 1963 et 1970. Jusqu'en 1970, environ 10 tonnes de mercure ont été rejetées dans la rivière. En 1970, les rejets de mercure ont été réduits de 99 % et en 1975 l'exploitation a été convertie à un procédé n'utilisant pas de mercure.

Dans cette rivière, comme pour le BPC dans le fleuve Hudson, on observe un débit critique si les solides en suspension sont en quantité minimale (figure 14). Au-dessus de cette valeur, la concentration des solides en suspension augmente avec le débit à cause de la resuspension des sédiments de fond. En dessous de cette valeur, la concentration des solides en suspension augmente surtout à cause de la productivité primaire pendant les mois d'été où le débit est faible. Parks et coll. (1984) ont effectué de nombreuses études sur les mouvements du mercure dans la rivière. Les concentrations les plus élevées de mercure total dans les sédiments en suspension (figure 15) et les charges les plus élevées de mercure total (figure 16) sont observées en avril et mai pendant le ruissellement de printemps dans le cours principal de la rivière Wabigoon, en aval de Dryden. Pendant les périodes de faible débit, il existe une relation positive entre le mercure total dans l'eau et le mercure total dans les particules en suspension (figure 17). La *capacité* de charge totale annuelle de mercure dans la rivière Wabigoon augmente en aval car la resuspension des sédiments de fond et la regénération du mercure (et du mercure méthylique) augmentent en aval avec le débit. La charge totale de mercure augmente jusqu'au lac Clay, premier bassin de sédimentation important en aval de Dryden, où se dépose une bonne partie des matériaux particulaires. La charge annuelle à l'entrée du lac Clay est voisine de 27 kg (figure 18). La charge annuelle de mercure méthylique augmente surtout entre Minnitaki et le lac Clay (figure 19) pour diverses raisons assez complexes dont dépend la production de mercure méthylique dans les sédiments de fond. La charge de mercure méthylique à l'entrée du lac Clay est d'environ 1.2 kg/an, c'est-à-dire seulement 4 % de la charge totale de mercure à cet endroit. La charge de mercure méthylique, contrairement à la charge totale de mercure, continue à augmenter en aval du lac Clay.

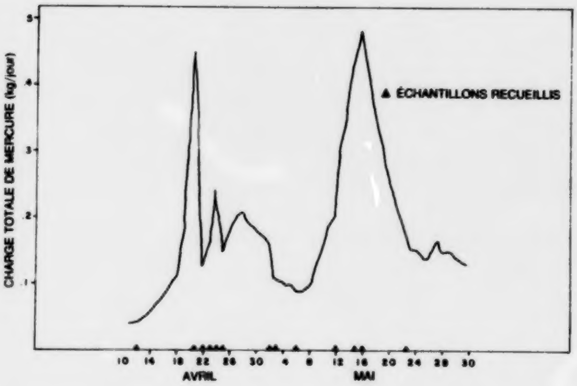

Figure 16. Charge totale de mercure pendant le ruissellement de printemps à l'entrée du lac Clay (d'après Parks et coll., 1984).

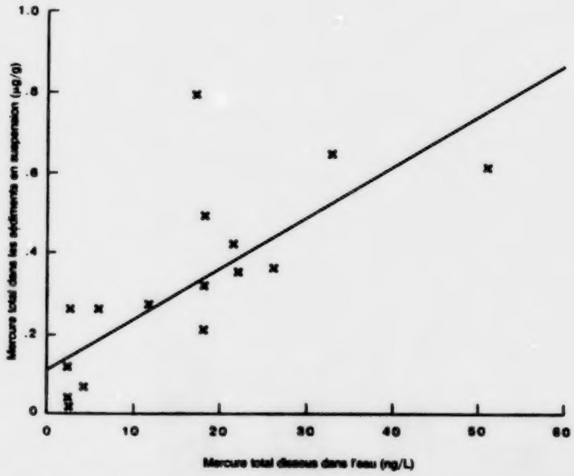

Figure 17. Relation entre les concentrations de mercure total dissous et en suspension dans le réseau de la rivière Wabigoon en périodes de faible débit (n = 17; r = 0.71) (d'après Parks et coll., 1984).

Jackson et coll. (1982) ont recueilli des particules en suspension dans le réseau de la rivière Wabigoon à l'aide d'une centrifugeuse grande vitesse. Les concentrations les plus élevées de mercure total et de mercure méthylique dans les particules ont été observées pendant la période de débit élevé d'avril/mai (figure 20). Les concentrations de mercure total et de mercure méthylique particulaires dans une unité de volume d'eau étaient également les plus élevées en avril et en mai (figure 21). Le pourcentage de mercure total transporté sous forme de mercure méthylique varie de 1 % à 13 %. Les quantités de mercure total et de mercure méthylique contenues dans le supernatant après centrifugation (figure 22) sont très inférieures à leurs concentrations dans la phase particulaire. La concentration du mercure total dans les particules varie de 0.05 à 0.35 µg/L environ et celle du mercure méthylique de près de zéro à plus de 18 ng/L. La concentration du mercure total dans la solution de supernatant varie d'environ 0.01 µg/L à 0.15 µg/L et celle du mercure méthylique d'approximativement zéro à 15 ng/L. À l'aide de ces concentrations, on a calculé la capacité de charge du mercure total et du mercure méthylique dans les phases particulaire et «dissoute» (figure 22). Les symboles utilisés sur ces figures correspondent à divers sites; les variations d'un site à l'autre, qui ont

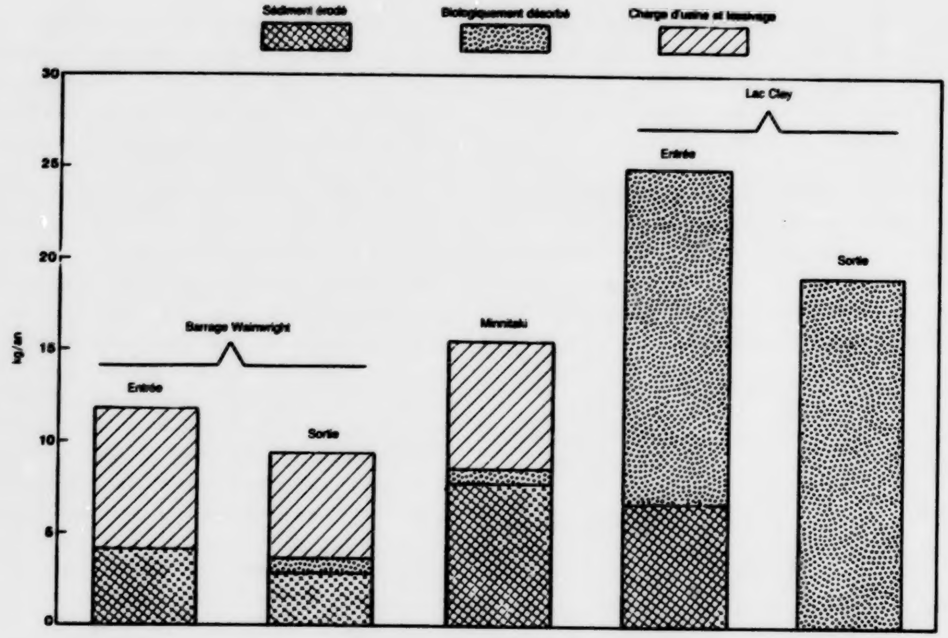

Figure 18. Charges de mercure, naturelles et anthropogéniques, dans le réseau de la rivière Wabigoon, juillet 1979 à juin 1980 (d'après Parks et coll., 1984).

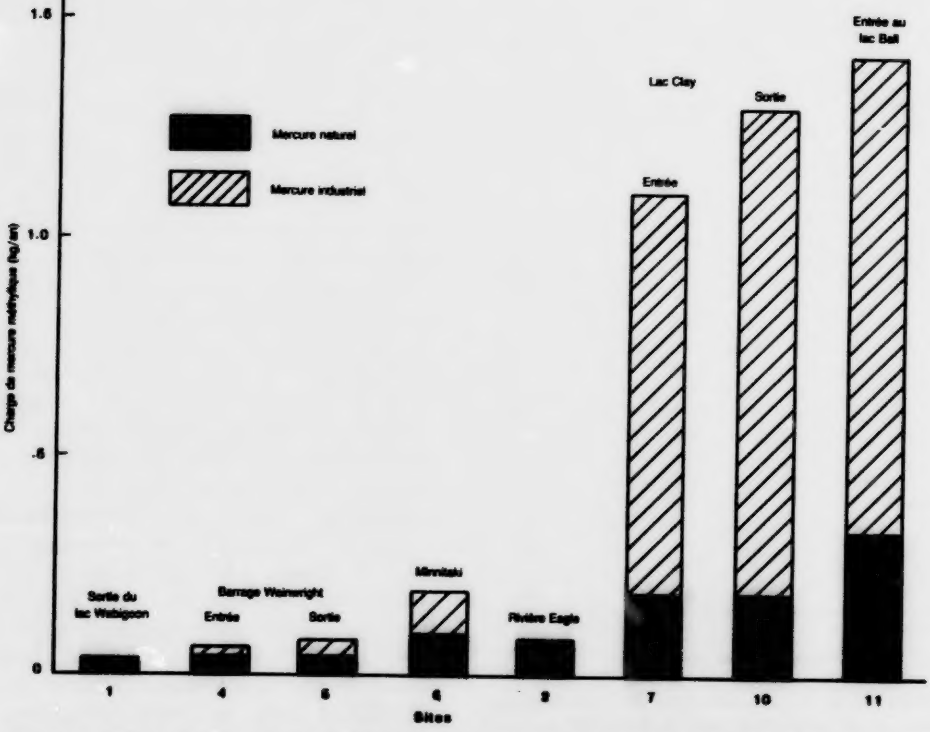

Figure 19. Charges de mercure méthylique, naturel et anthropogénique, pour divers sites du réseau de la rivière Wabigoon entre Dryden et le lac Ball, juillet 1979 à juin 1980 (d'après Parks et coll., 1984).

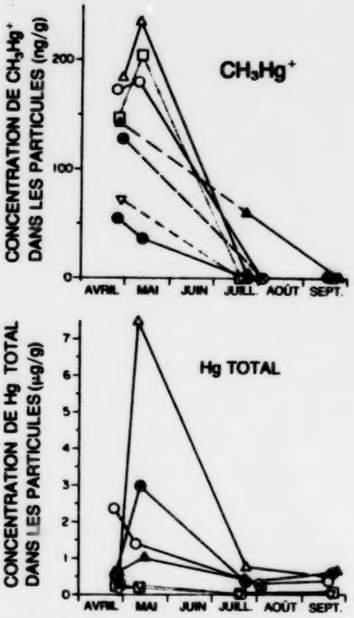

Figure 20. Variations saisonnières des concentrations de mercure méthylique et de mercure total dans les particules en suspension (d'après Jackson et coll., 1982).

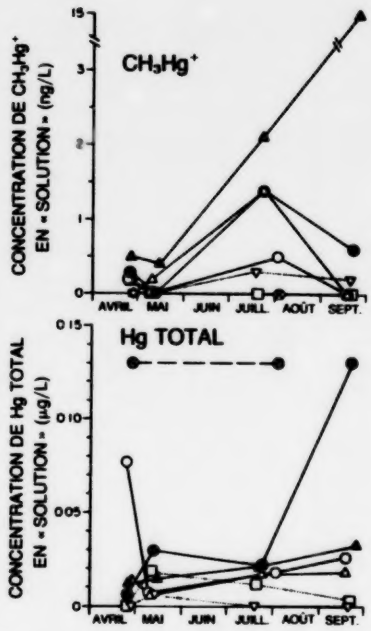

Figure 22. Concentrations de mercure méthylique et de mercure total en phase «aqueuse» (d'après Jackson et coll., 1982).

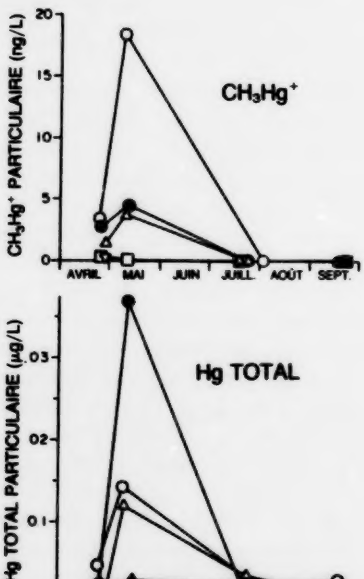

Figure 21. Concentrations du mercure méthylique particulaire et du mercure total par unité de volume d'eau (d'après Jackson et coll., 1982).

une certaine importance pour déterminer les diverses sources internes de mercure dans le système, n'influencent pas les conclusions générales que l'on peut tirer. En été, on observe une augmentation relative de la concentration de mercure dans les particules, dans les lacs. Selon Jackson et coll. (1982), cette augmentation est due à une absorption du mercure soluble par le plancton. En général, une augmentation des charges en aval correspond à une augmentation de l'écoulement. Les augmentations des charges de mercure méthylique en aval sont également liées à l'écoulement mais impliquent toutefois que les conditions sont plus favorables à la méthylation ou à la dissolution du mercure méthylique. Les concentrations de mercure et de mercure méthylique aux divers sites montrent la complexité du système et démontrent qu'il y a passage perpétuel entre les phases particulaire et aqueuse. La figure 23 permet de faire une évaluation générale des quantités de mercure et de mercure méthylique transportées sous forme particulaire. Les charges de mercure total et de mercure méthylique sous forme particulaire peuvent être élevées au printemps (plus de 90 %), principalement à cause de la resuspension des sédiments. Au début de l'été, les charges dissoute et particulaire à certains sites sont presque égales. À la fin de l'été (septembre), la charge soluble est parfois supérieure à la charge particulaire.

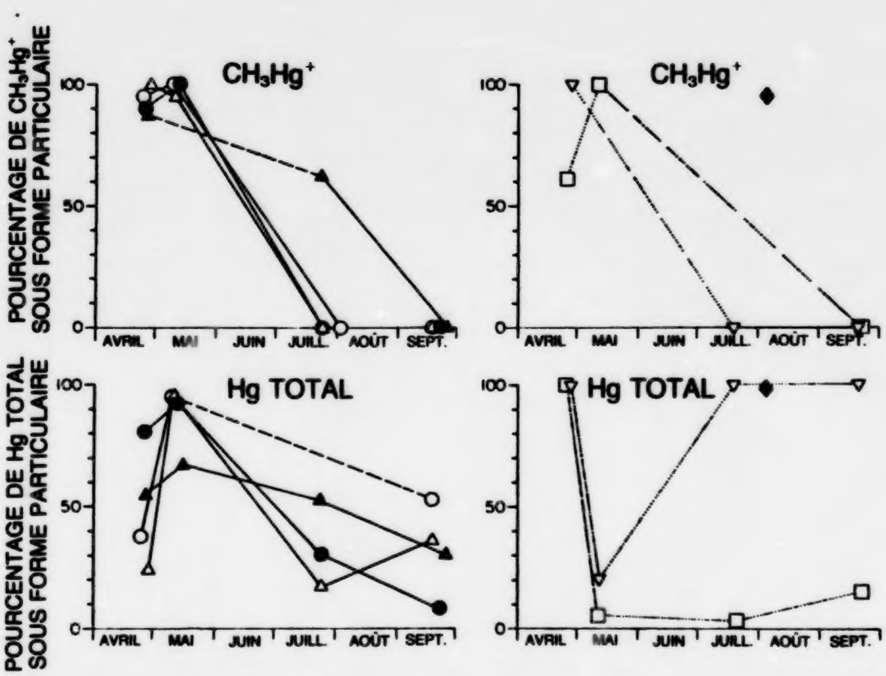

Figure 23. Pourcentage de mercure méthylique et de mercure total dans les particules en suspension (d'après Jackson et coll., 1982).

TRANSPORT DES MÉTAUX ET SUBSTANCES CHIMIQUES ORGANIQUES TOXIQUES DANS LE RÉSEAU RIVIÈRE NIAGARA/LAC ONTARIO

La rivière Niagara, qui coule du lac Érié au lac Ontario, constitue à cet endroit la frontière entre le Canada et les États-Unis (figure 24) et se jette dans le lac Ontario à 35 km en aval des chutes du Niagara. Étant donné la quantité et la diversité des produits chimiques qu'elle transporte dans le lac Ontario, la rivière Niagara est l'un des cours d'eau les plus pollués du monde. En raison du débit élevé de la rivière, ce niveau de pollution ne se reflète pourtant pas dans les concentrations absolues de produits chimiques, à partir desquelles sont établies les directives sur la qualité de l'eau. La rivière Niagara est le principal affluent du lac Ontario, source d'eau potable pour un grand nombre de Canadiens. Ceci explique pourquoi les études entreprises au Canada sur le sort des produits chimiques toxiques ont été centralisées autour de cet écosystème rivière-lac. De nouveaux dispositifs ont été mis au point pour prélever des échantillons de milieux divers. Des techniques de pointes ont été utilisées pour l'analyse des échantillons (chromatographie gazeuse par capillarité, chromatographie/spectrométrie de masse en phase gazeuse par capillarité, chromatographie gazeuse-absorption atomique et techniques d'émission de plasma). On ne parviendra à déterminer le sort des contaminants dans le lac Ontario que si l'on dispose de connaissances suffisantes sur le rôle des particules : pour remonter aux sources de contaminants; dans le transport des métaux toxiques et substances organiques toxiques; dans la biodisponibilité des contaminants; dans les cheminements de bioaccumulation.

Les études portant sur le sort des contaminants dans les rivières polluées, comme l'Hudson (BPC), la rivière James (kepone), le Rhin et le Danube (métaux toxiques) se limitent en général à un seul produit chimique ou à l'analyse d'un seul compartiment de l'écosystème, le plus souvent les sédiments de fond. Le fleuve Hudson et la rivière James ont été pollués par des quantités importantes d'un produit chimique provenant d'une seule source. Dans les deux cas, les concentrations de substances chimiques organiques hydrophobes dans les sédiments de fond sont devenues extrêmes et la resuspension des sédiments de fond continue à rendre les concentrations dans l'eau brute supérieures aux limites de détection à certains moments de l'année; les analyses de l'eau brute peuvent servir à déterminer les charges totales de produits chimiques. Toutefois, dans les rivières ayant un débit très élevé, comme la Niagara, les produits chimiques sont souvent dilués dans l'eau brute à des niveaux inférieurs aux limites détectables, sauf peut-être par les laboratoires de recherche les mieux équipés. Pour cette raison, il a fallu mettre au point de nouvelles techniques de détection de la pollution et du transport des contaminants, qui nous ont permis d'approfondir nos connaissances du transport et du sort des contaminants. La

situation dans la rivière Niagara est plus compliquée que ne l'étaient les cas de pollution relativement simples, dus à un seul produit chimique, comme dans le fleuve Hudson, la rivière James ou même la baie de Minamata. L'étude du transport et du sort d'un seul produit chimique provenant d'une seule source, bien qu'onéreuse, peut être relativement simple. Le plus souvent, comme dans la rivière Niagara, il s'agit de sources multiples (figure 25) et il faut alors trouver des moyens de séparer ces diverses sources et les substances qu'elles produisent.

Figure 24. Partie occidentale du bassin du lac Ontario.

Figure 25. Principale source d'effluents et décharges de résidus à proximité de la rivière Niagara.

Lorsqu'elles sont mesurables, les concentrations de produits chimiques dans l'eau brute de la rivière Niagara respectent presque toujours les normes de qualité de l'eau potable. On peut donc prétendre que l'eau de la rivière est en général à un niveau de pollution acceptable si l'on ne tient pas compte des charges et si l'on envisage chaque produit chimique séparément, comme on le fait actuellement pour fixer les objectifs de qualité de l'eau et évaluer les produits chimiques toxiques. En réalité, la rivière Niagara transporte d'énormes charges de produits chimiques toxiques et de métaux toxiques. En général, les répercussions de ces produits chimiques sont une source de préoccupation, non pas pour la rivière elle-même, mais pour le lac Ontario dans lequel elle se jette. Les limites de consommation par l'homme pour la plupart des poissons du lac Ontario ont été fixées pour plusieurs métaux toxiques et produits chimiques persistants, séparément pour chaque substance chimique (mercure, plomb, BPC, mirex, DDT et TCDD).

Nous avons encore besoin de renseignements sur le sort des produits chimiques actuellement présents dans l'écosystème de la rivière Niagara et du lac Ontario. Au cours des trois dernières années, de nombreuses études visant à déterminer le sort des contaminants toxiques dans le lac Ontario ont été entreprises et de nombreuses revues spécialisées traitant de certains aspects de cette recherche ont été publiées. Nous allons tenter de présenter ici les connexions entre les divers types d'études entreprises en termes d'interactions contaminant-particule. Nous insisterons en particulier sur le rôle joué par les particules dans le transport et l'enfouissement des métaux et produits chimiques organiques toxiques.

Problème posé par la pollution

Le canal Love (figure 25) est l'un des plus importants et célèbres dépotoirs de produits chimiques aux États-Unis. Il couvre une superficie de 6.5 ha, juste en amont des chutes de Niagara. En 1980, le gouvernement américain avait versé 80 millions de dollars pour déménager 750 familles résidant à proximité du canal. Tout près de là se trouve la décharge de la 102e rue (Niagara Falls), É.-U., où il a fallu construire un bouclier pour éviter que les déchets ne soient déversés directement dans la rivière Niagara. Plus près des chutes se trouve le dépotoir «S and H», à 200 m de la rivière Niagara, qui contient quelque 75 000 tonnes de

déchets liquides. Situé en aval des chutes, le dépotoir de Hyde Park, d'une superficie de 6.1 ha, voisin de la gorge de Niagara, fut utilisé entre 1953 et 1974 pour évacuer quelque 80 000 tonnes de produits chimiques, les résidus étant évacués dans la rivière Niagara par le Bloody Run Creek. Au cours des dernières années, on a construit des systèmes de collecte des produits de lessivage et des puits d'essai dans chacun de ces sites. On a identifié au total 215 décharges de déchets chimiques dans l'État de New York, sur les 10 km qui longent la rivière Niagara.

Actuellement, il existe aussi plusieurs décharges importantes de produits chimiques le long de la rivière Niagara (figure 25). Les deux sources qui ont fait l'objet de la plus grande attention de la part du public sont l'usine de traitement des eaux usées de Niagara Falls aux É.-U. située immédiatement au-dessus des chutes et le pipeline de l'usine de traitement des résidus chimiques SCA, près du lac Ontario. En 1977, l'usine de traitement des eaux usées de Niagara Falls a commencé à utiliser des lits d'absorption du carbone, mais en 1978 ces lits ont été détruits par les matériaux qui les traversaient et ont dû être mis hors service. Entre 1978 et 1983, les eaux usées n'ont reçu qu'un traitement primaire car, en l'absence de ces lits, les ordures ménagères et déchets industriels passant par l'usine ne reçoivent pas de traitement secondaire. Des mesures viennent d'être prises pour reconstruire ces lits. À la SCA, à Model City (New York), les déchets solides sont accumulés sur une décharge et les déchets liquides sont soumis à divers traitements physiques et chimiques, puis transférés dans des bassins optionnels pour être éventuellement déversés par pipeline dans la rivière Niagara.

Transport des substances chimiques toxiques dans le réseau rivière Niagara/lac Ontario

Traditionnellement, le contrôle de la qualité de l'eau se fait en mesurant les produits chimiques en «solution», c'est-à-dire présents dans l'eau brute. Comme on l'a mentionné plus haut, selon la quantité et le type de particules en suspension, une charge considérable de produits chimiques toxiques peut être transportée sous forme de particules de limon, d'argile, d'hydroxyde métallique amorphe, de divers précipités ainsi que de substances et de pellicules organiques offrant une superficie étendue pour le phénomène de sorption. Les contaminants soumis à une sorption ou contenus dans les particules solides constituent une phase séparée dans un système hétérogène et ont un comportement — chimique, biochimique, hydrodynamique et toxicologique — différent des polluants dissous. Presque tous les modèles de qualité de l'eau servant à décrire le comportement et le sort des polluants tiennent seulement compte des caractéristiques dynamiques de transport et de distribution d'une phase dissoute «homogène». Il est devenu de plus en plus évident au cours des dernières années qu'il faut tenir compte des caractéristiques dynamiques de transport, de dépôt et de resuspension des particules pour 1) décrire avec précision le transport, la bioaccumulation et le sort des polluants associés à des particules et 2) étudier les répercussions des polluants sur la chaîne alimentaire dans les écosystèmes aquatiques et les conséquences toxicologiques pour l'homme.

Les concentrations de matières solides en suspension, et donc les charges transportées peuvent varier considérablement avec le débit, surtout dans les petits cours d'eau. Dans ces cours d'eau, 85 % à presque 100 % d'un produit chimique donné peut être transporté par des particules en suspension. Même dans des rivières plus grandes, comme la Niagara, la charge en suspension peut varier de 100 %, selon la resuspension qui dépend des vents dans la partie est du lac Érié en amont. De telles variations des charges de sédiments peuvent avoir des effets importants sur la répartition des contaminants et sur leur sort.

Il faut aussi tenir compte du transport des contaminants par la charge du lit de la rivière, mais l'on ne dispose pas pour l'instant de moyens permettant d'évaluer ce processus. Dans le Mississippi, le lit du fleuve est constitué de dunes de 10 m de hauteur. Pour modéliser le déplacement d'un déversement chimique dans le Mississippi, il faut tenir compte de ces dunes car les produits chimiques vont stagner entre les dunes ou les crêtes (figure 26). La plupart des grands fleuves du monde, comme la rivière Fraser en Colombie-Britannique, ont des lits de ce type.

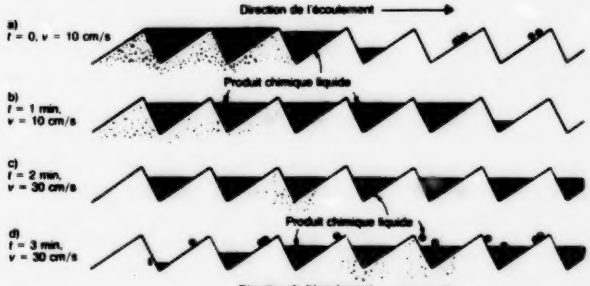

Figure 26. Effet des dunes de sédiments de fond sur la stagnation des déversements chimiques dans les rivières.

L'échantillonnage de la phase «soluble» et de celle des «particules en suspension» dans la rivière Niagara et le lac Ontario a fait intervenir plusieurs techniques de pointe qui nous ont permis de mettre en perspective l'importance relative des particules dans le transport et le sort des con-

taminants toxiques. Par rapport à d'autres sites, la fréquence des prélèvements est élevée, ainsi que le nombre des produits chimiques étudiés. Nous nous proposons de ne sélectionner que quelques exemples tirés des nombreuses informations publiées dans les revues et rapports (COA, 1981; Allan et coll., 1983) ou des données généreusement mises à notre disposition sous forme de manuscrits (McCrea, 1983; Kuntz, 1984), ceci afin d'émettre des hypothèses qui devront être vérifiées ultérieurement dans l'écosystème de la rivière Niagara et du lac Ontario et qui pourront éventuellement être utilisées lors de recherches similaires sur d'autres rivières et lacs pollués.

Transport en phase «aqueuse»

Les concentrations maximales de métal toxique dans les échantillons d'eau brute prélevés à 1.5 m de profondeur dans la rivière Niagara sont de l'ordre de quelques parties par milliard (µg/L) : arsenic 3 ppM, cadmium 0.4 ppM, chrome 260 ppM, cuivre 29 ppM, plomb 5 ppM, mercure (filtré) 0.6 ppM, nickel 40 ppM, zinc 30 ppM. Ces valeurs maximales peuvent être comparées (tableau 8) aux concentrations moyennes de métal toxique dans l'eau brute (ambiante) obtenues entre 1978 et 1981. Bien que les concentrations maximales soient à des niveaux facilement mesurables, la majorité des échantillons correspondent à des niveaux inférieurs aux limites de détection. Les nombreux échantillons prélevés pendant le mois de novembre 1980 ont montré que la concentration des métaux toxiques dans l'eau brute varie considérablement d'un jour à l'autre. Par exemple, les concentrations de chrome varient de 2 à 7 ppM sur une période de dix jours, la moyenne sur dix jours étant de 3 ppM. Les résultats pour le plomb se situent entre 1 et 4 ppM, avec une moyenne de 2 ppM. Si ces chiffres sont réalistes, les charges de Cr et Pb ont varié de 3.5 à 4 fois leur valeur sur une période de dix jours.

Tableau 8. Concentration des métaux à l'état de traces dans l'eau ambiante de la rivière Niagara, à Niagara-on-the-Lake

Élément	Nombre d'échantillons	Moyenne (ppM [µg/L])	Intervalle (ppM [µg/L])
Mercure	145	0.05	0.05–0.36
Arsenic	86	0.5	0.4–0.9
Cadmium	219	1	1–10
Plomb	219	1	1–8
Chrome	216	2	1–10
Cuivre	219	4	1–23
Zinc	219	4	1–20
Nickel	218	2	1–13

Alors que les métaux toxiques sont détectables dans l'eau brute à des niveaux de l'ordre de quelques parties par milliard (µg/L), les niveaux détectables des substances chimiques organiques dans cette eau sont de quelques parties par trillion (ng/L). Les appareils courants permettant de mesurer des concentrations aussi faibles d'hydrocarbures chlorés ne sont apparus qu'à la fin des années 1970. Le tableau 9 donne les concentrations moyennes et maximales dans l'eau brute de certains produits chimiques toxiques sélectionnés, pour pouvoir faire une comparaison entre plusieurs niveaux. Les valeurs publiées par ailleurs sont du même ordre de grandeur. On calcule des concentrations moyennes en décidant la valeur correspondant au niveau ND (non détecté). En général, ND est pris égal à zéro mais certains chercheurs préfèrent utiliser 50 % de la limite de détection. Si ND est fixé à zéro, les concentrations dans l'eau brute déterminées en 1980 à partir d'échantillons de 2 L prélevés à Niagara-on-the-Lake (à l'embouchure de la rivière Niagara dans le lac Ontario) sont : lindane, 4 ppt, détecté dans 100 % (des échantillons); total des BPC, 10 ppt, dans 93 %; HCB, 1 ppt, dans 54 %; DDT total et métabolites, 1 ppt, dans 10 %; mirex, 1 ppt, dans 0 %. Le contrôle de concentrations aussi faibles dans l'eau brute ne donne pas des résultats très satisfaisants. À cause du débit élevé de la rivière Niagara, l'utilisation des concentrations moyennes dans l'eau brute pour calculer les charges peut manquer de précision lorsque moins de 50 % des échantillons correspondent à des valeurs non détectables. Afin d'améliorer le contrôle et de mieux cerner les mécanismes du transport, de nouvelles techniques d'échantillonnage ont été mises au point et appliquées de plus en plus au cours des trois dernières années.

Tableau 9. Concentrations totales des BPC et des autres composés organochlorés dans l'eau brute à Niagara-on-the-Lake (1980–81)

Produit chimique	Moyenne (ppt [ng/L])	Pourcentage détecté
Total des BPC	20	97
Lindane	2	99
p,p-DDT	0.2	40
HCB	0.8	95
Mirex	<0.1	1

D'après Kuntz et Warry (1983).

Pour obtenir des données organiques toxiques plus exactes, en particulier pour les benzènes chlorés les plus faibles qui peuvent être perdus pendant le traitement normal de l'échantillon, Oliver et Nicol (1984) ont recueilli des échantillons d'eau brute de 16 L pour suivre l'évolution hebdomadaire des produits chimiques organiques dans la rivière Niagara. Les échantillons ont été prélevés en deux sites, l'un à Fort Érié, où la rivière sort du lac Érié, et l'autre à l'embouchure de la rivière à Niagara-on-the-Lake. Les échantillons ont été prélevés à l'aide d'une pompe submersible à entraînement magnétique. Les prises d'eau constituées de tubes de polyéthylène noirs de 1.9 cm étaient

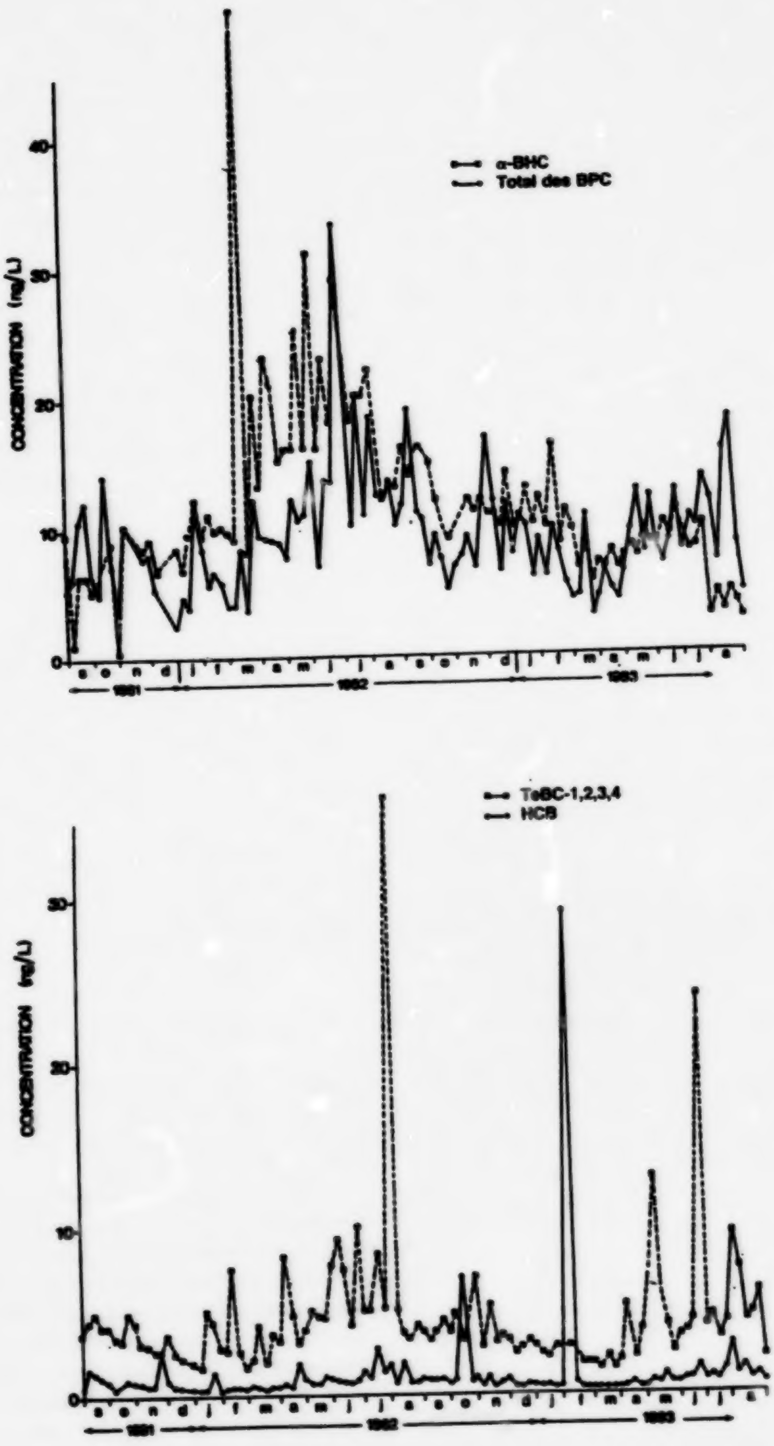

Figure 27. Distribution dans l'eau brute du α-BHC, du total des BPC, des 1,2,3,4-TeCB et du HCB à Niagara-on-the-Lake (d'après Oliver et Nicol, 1984).

ancrées à 30 m du rivage dans le courant principal de la rivière à une profondeur de 13 m et à environ 6 m au-dessus du fond de la rivière. Ayant comparé les analyses des échantillons prélevés directement dans la rivière et de ceux prélevés à l'aide du dispositif, on s'est aperçu qu'elles concordaient parfaitement. La procédure d'extraction a été optimisée pour les chlorobenzènes (CB) et la récupération des autres produits chimiques était donc souvent moins bonne. Les extraits d'échantillons ont été analysés sur un chromatographe à phase gazeuse Varian 4600 à l'aide d'un intégrateur Vista 402 et de détecteurs d'électrons, utilisant deux colonnes capillaires de 25 m, exemple type de l'instrumentation requise pour l'analyse des substances chimiques organiques mentionnées dans cette étude. Pour la plupart des composés, on a obtenu un grand intervalle de concentration et un écart type important, avec des limites de détection de 20 ppq (pg/L) pour αBHC et de 40 à 80 ppq (pg/L) pour le BPC. La limite de détection pour le mirex dans ces échantillons de 16 L était de 60 ppq (pg/L). Pour certains produits chimiques (1,2-DCB; HCB [figure 27]; PCT), la valeur médiane était très inférieure à la valeur moyenne en raison des grands pics de concentration dans certains échantillons hebdomadaires. Pour le HCB et les 1,2,3,4-TeCB, on a trouvé des concentrations de fond relativement constantes et bien supérieures aux limites de détection de 10 et 20 pg/L (ppq) respectivement. Les nombreux pics observés pour le DCB et le TeCB (figure 27) correspondent probablement à des bouffées relâchées par les sources d'émission. Les niveaux de fond pour α-BHC et le total des BPC (figure 27) sont plus variables et les variations d'une semaine à l'autre plus aléatoires, peut-être parce qu'une grande proportion de ces produits chimiques sont introduits dans la rivière Niagara en amont (lac Érié) et proviennent vraisemblablement de sources diffuses. Les concentrations de α-BHC et de BPC à l'entrée de la rivière Niagara peuvent également être affectées par des processus limnologiques dans le lac Érié, en particulier une resuspension de sédiments créée par le vent. Ainsi, pour obtenir les mesures significatives de la plupart des CB, CT, BPC et mirex, les limites de détection dans l'eau brute ne devraient pas être supérieures à 0.08 ng/L et de préférence pas supérieures à 0.2 ng/L pour la plupart des isomères. Avec ces niveaux de détection extrêmes de 0.01 à 0.5 ng/L et avec 100 % de détection pour le CB, il est possible de calculer avec précision les moyennes et écarts types (tableau 10). La rivière Niagara, qui a un débit élevé et relativement constant de 6400 m^3/s, déverse dans le lac Ontario des charges totales qui, pour de nombreux produits chimiques, sont élevées, bien que les concentrations soient faibles. Le rôle des particules est aussi mis en évidence par le fait que plusieurs des composés les plus toxiques (BPC, mirex, DDT, CB, CT) dont les concentrations dans l'eau totale sont extrêmement faibles, sont fortement divisés en particules. Personne n'a essayé de mesurer le TCDD dans l'eau brute bien qu'il s'agisse du produit chimique toxique découvert le plus récemment et faisant l'objet d'une bioaccumulation dans le lac Ontario, à des niveaux où il a fallu fixer des limites de consommation par l'homme des principaux poissons prédateurs.

Tableau 10. Concentrations des benzènes chlorés dans la rivière Niagara, à Niagara-on-the-Lake

Composé	Occurence (%)	Intervalle	Moyenne ± écart type
Chlorobenzènes			
1,3-DCB	100	2.1–110	11 ± 13
1,4-DCB	100	9.0–310	36 ± 37
1,2-DCB	100	3.9–240	23 ± 33
1,3,5-TCB	100	0.19–6.8	0.84 ± 0.86
1,2,4-TCB	100	5.8–120	16 ± 16
1,2,3-TCB	100	1.4–30	3.5 ± 3.4
1,2,3,5-TeCB	100	0.10–1.4	0.41 ± 0.23
1,2,4,5-TeCB	100	0.39–9.3	2.0 ± 1.3
1,2,3,4-TeCB	100	1.4–36	4.5 ± 4.2
QCB	100	0.34–6.4	1.3 ± 1.0
HCB	100	0.16–29	1.1 ± 2.9

D'après Oliver et Nicol (1984).

L'extracteur liquide-liquide en phase aqueuse (APLE) a été mis au point (McCrea, 1982) pour mesurer sur le terrain, de façon régulière et précise, les concentrations de substances chimiques organiques en phase «aqueuse» (non associées à des particules). Le système APLE (figure 28) est constitué d'un cylindre en acier inoxydable d'une contenance de 45 gallons dans lequel une barre d'aspersion, située en haut du cylindre, vaporise l'extractant (solvant) qui est recueilli au fond puis pompé en continu vers la barre d'aspersion. Le grand volume (200 L) extrait est le supernatant de la centrifugeuse à grande vitesse Westfalia servant à éliminer les particules contenues dans 8000 L d'eau environ. L'extraction se fait avec 8 L de dichlorométhane pour 90 min d'opération avec une période ultérieure de séparation, durant deux heures. On s'attendait, pour la rivière Niagara, à observer de grandes variations saisonnières et spatiales des concentrations de produits organiques en phase aqueuse. La concentration de nombreux produits chimiques dans des échantillons APLE provenant de cinq stations situées entre le lac Érié et le lac Ontario a été déterminée (Kuntz, 1984) mais nous n'allons citer ici que quelques exemples sélectionnés. On n'a observé aucune configuration saisonnière particulière pour le total des BPC (figure 29), pour les DCB et les TeCB, mais on a par contre obtenu une distribution spatiale distincte. Les BPC semblent être transportés du lac Érié à la rivière Niagara surtout en phase aqueuse. On note d'autres points d'émission le long de la rivière avec une augmentation des concentrations en phase aqueuse, surtout en novembre et

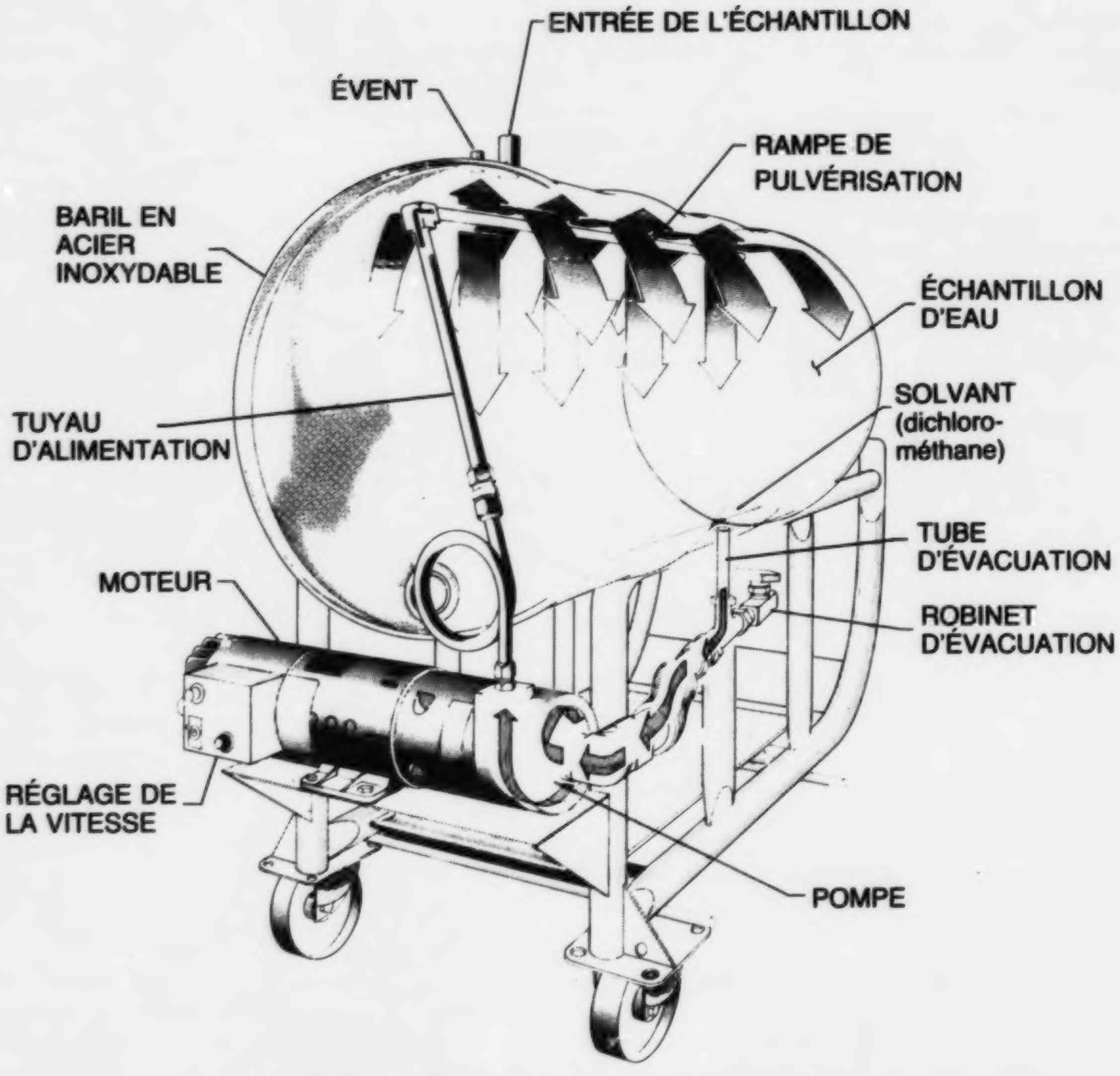

Figure 28. Extracteur liquide-liquide pour phase aqueuse (APLE).

en mai. Les dichlorobenzènes transportés par la rivière proviennent également du lac Érié et les concentrations en phase aqueuse augmentent également en aval, mais pas aux mêmes périodes que le total des BPC. Les TeCB sont pratiquement absents à l'endroit où la rivière sort du lac Érié, jusqu'en aval des chutes de Niagara. Le mirex, qui est fortement réparti entre les particules, a été détecté dans 6 échantillons sur 11 à des niveaux situés entre 0.5 et 1.5 pg/L (ppq), ce qui correspond à la valeur la plus faible enregistrée pour ce produit chimique dans l'eau. On s'est également servi de l'extracteur APLE pour étudier les variations journalières des concentrations de produits chimiques organiques dans l'eau brute de la rivière Niagara (Kuntz, 1983). Pour la plupart des produits chimiques, on a, là encore, observé des pics nets, même pour les prélèvements quotidiens. Les pics du BPC et HCB sont équivalents à sept et cinq fois les concentrations les plus faibles mesurées au cours de la période de 11 jours. En résumé, bien que les concentrations en phase aqueuse soient extrêmement faibles, la phase aqueuse est un important moyen de transport, même pour des produits chimiques organiques fortement associés à des particules, à cause du débit élevé de la rivière Niagara. Bien qu'il n'y ait pas de configuration saisonnière évidente pour les concentrations de produits chimiques organiques dans la rivière Niagara, on peut établir une relation entre les distributions spatiales, même à des concentrations extrêmement faibles, et les sources et types de substances en suspension.

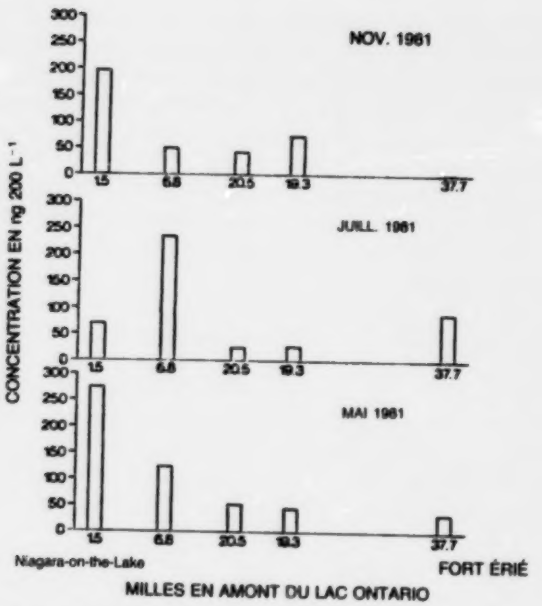

Figure 29. Distribution du total des BPC (ng/200 L) en phase aqueuse dans la rivière Niagara, à Niagara-on-the-Lake, 1981 (d'après Kuntz, 1984).

Transport en phase particulaire

La plupart des particules en suspension recueillies dans la rivière Niagara ont été séparées à l'aide de la centrifugeuse à grande vitesse Westfalia, dont le rendement de récupération des charges en suspension est de 90 % à 95 % avec une proportion pouvant atteindre 70 % de particules inférieures à 0.1 μm. Les concentrations de métaux toxiques mais aussi de produits chimiques organiques toxiques se situent bien au-dessus des niveaux de détection pour la plupart des échantillons. Les métaux toxiques sont en général de l'ordre de quelques parties par million (μg/g) et les produits chimiques organiques de l'ordre de quelques parties par milliard (ng/g). Pour la rivière Niagara, les particules en suspension sont donc le meilleur moyen de contrôle des produits chimiques faisant l'objet d'une bioaccumulation en aval, dans le lac Ontario.

Le tableau 11 donne les concentrations types de métaux toxiques dans les particules en suspension et dans les sédiments de fond pour la rivière Niagara en amont, le lac Érié et le lac Ontario (Kauss, 1983). Thomas (1983) avait auparavant obtenu des concentrations comparables pour les particules en suspension à Niagara-on-the-Lake. Certains contaminants introduits dans la rivière par les égouts d'évacuation des eaux d'orage sont associés à des particules avant d'entrer dans la rivière. Les variations de concentration de produits chimiques dans les particules en suspension dans la rivière Niagara peuvent servir à faire une

Tableau 11. Métaux toxiques contenus dans les particules en suspension et sédiments superficiels dans le lac Érié, la rivière Niagara et le lac Ontario

Type d'échantillon	Élément	Bassin du lac Érié* (μg/g [ppm])	Rivière Niagara (cours supérieur†) (μg/g [ppm])	Rivière Niagara (cours inférieur‡) (μg/g [ppm])	Bassin du lac Ontario (μg/g [ppm])
Sédiments en suspension	As	–	9.8	16	–
	Cd	6.6	8.2	3	–
	Cr	53	160	80	–
	Cu	170	290	100	–
	Pb	79	170	100	–
	Hg	0.14	0.73	0.69	–
	Ni	91	75	53	–
	Zn	160	870	330	–
Sédiments superficiels	As	3.2	1.9	2.5	3.3
	Cd	2.5	0.50	0.72	2.5
	Cr	53	11	15	48
	Cu	39	8.5	8.8	50
	Pb	81	11	13	106
	Hg	0.48	0.09	0.19	0.65
	Ni	49	6	7.2	52
	Zn	177	100	63	192

*Thunder Bay, partie est du lac Érié.
†Environ 8 km en amont des chutes de Niagara.
‡Niagara-on-the-Lake.

D'après Kauss (1983).

distinction entre de telles sources de contaminants. Les concentrations de particules en suspension sont souvent élevées, augmentent d'amont en aval et dépassent souvent les limites fixées pour les matériaux dragués. La comparaison entre les concentrations dans les sédiments en suspension et dans les sédiments superficiels, aux mêmes sites, ainsi qu'en amont et en aval, montre que pour certains métaux et à certains endroits, il semble y avoir une corrélation assez bonne, par exemple, dans l'est du lac Érié, où les concentrations de chrome sont supérieures à celles de plomb et de zinc. Dans la rivière Niagara, les sédiments de fond ont toutefois des concentrations plus faibles que les particules en suspension car il ne peut y avoir de sédimentation importante des particules les plus fines à cause du débit élevé. À Niagara-on-the-Lake, les particules en suspension qui pénètrent dans le lac Ontario ont des concentrations plus élevées que les échantillons d'alluvion superficielle prélevés dans le lac. Cette différence peut être expliquée par la concentration organique plus élevée de la charge en suspension (jusqu'à 10 % de carbone organique) et par les configurations de dépôt dans le lac.

Entre 1978 et 1980, les particules en suspension provenant de Niagara-on-the-Lake ont été régulièrement analysées par centrifugation, chaque semaine au cours des dernières années, pour déterminer les concentrations totales de métaux toxiques comprenant le cadmium, le plomb et le chrome (figure 30) (COA, 1981). On verra plus loin que, par ordre de pourcentage biodisponible (facilement extractible) dans les particules en suspension, on obtient le cadmium, puis le plomb, puis le chrome. Les concentrations totales des métaux toxiques dans les particules en suspension sur une période de 11 jours en 1980 indiquent une variation d'environ 30 % de l'arsenic total (figure 31). Il n'est pas possible d'établir une corrélation entre ces variations et un paramètre quelconque, comme la charge totale de particules en suspension.

Pour faire l'interprétation de la biodisponibilité des métaux lourds dans les particules en suspension, il faut tenir compte de la nature des matériaux en suspension. Les centrifugeuses à grande vitesse risquant de détruire les algues et le plancton animal, les «sédiments» en suspension qui sont analysés après passage d'un grand volume d'eau dans la centrifugeuse peuvent être fortement organiques et composés dans une large mesure de matière biotique pulvérisée. Pour interpréter les caractéristiques saisonnières du transport des charges particulaires de métaux toxiques, il faut donc disposer de renseignements (et c'est rarement le cas) sur le phytoplancton saisonnier, le zooplancton, les cycles de la population bactérienne et des plantes aquatiques, les vitesses de décomposition des substances organiques. Les plantes aquatiques accumulent les métaux, lesquels enrichis d'alluvions d'origine organique sont transportés en aval après leur dégradation (Blachford et Ongley, 1984). En général, il faut faire une plus grande recherche sur le rôle des plantes aquatiques comme agents de contrôle de la biodisponibilité des substances chimiques toxiques *in situ* et comme moyen de transport éventuel.

Les valeurs indiquées par Kauss (1983) et Thomas (1983) pour les métaux lourds dans les particules en suspension correspondent aux concentrations totales du métal.

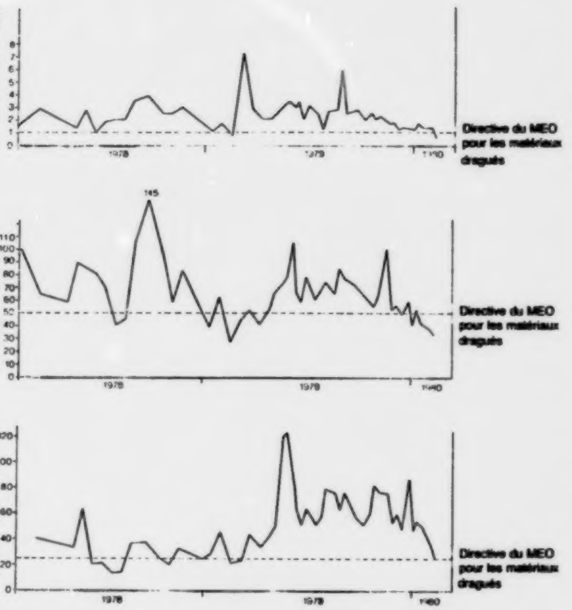

Figure 30. Distribution du cadmium, du plomb et du chrome dans les particules en suspension dans la rivière Niagara (d'après COA, 1981).

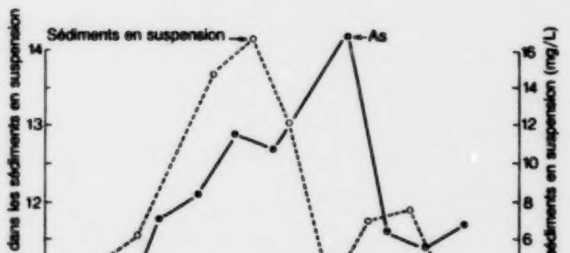

Figure 31. Variations journalières de la concentration d'arsenic dans les particules en suspension dans la rivière Niagara, à Niagara-on-the-Lake (d'après Kuntz, 1983).

Ces concentrations donnent des renseignements importants sur les charges totales et permettent de détecter les sources principales mais n'ont qu'une valeur limitée sur le plan de leur signification biologique. Les techniques d'extraction séquentielles ont été appliquées principalement aux sédiments de fond pour déterminer les teneurs en métaux toxiques biodisponibles. Les concentrations de métaux lourds extractibles (0.5 $\overline{N}$ HCL) dans les particules en suspension de la rivière Niagara fournissent une estimation grossière de la biodisponibilité du métal toxique particulaire (Kuntz, 1983) (tableau 12). Pendant une période de 11 jours en 1980, les concentrations de métaux extractibles 0.5 $\overline{N}$ HCL dans les particules en suspension étaient inférieures aux valeurs données au tableau 12, mais les niveaux étaient généralement les mêmes en terme de concentration totale. Peu de chercheurs ont appliqué les TES complètes aux particules en suspension, l'un des inconvénients étant de devoir utiliser des centrifugeuses du type Westfalia sur le terrain. Les nombreuses procédures analytiques rendent de plus ces techniques laborieuses. Lum (communication personnelle, 1983) a appliqué les TES aux particules en suspension recueillies en 1982 dans la rivière Niagara. Lorsque la fraction anthropogénique labile (combinaison de carbonate facilement extractible et de composés oxydés en surface) est séparée des formes organique et résiduelle (tableau 13), les pourcentages de Ni, Cu, Pb et Zn total éliminés par extraction 0.5 $\overline{N}$ HCL sont plus faibles. Ces données permettent de tirer deux conclusions générales :

1) Une petite fraction seulement (environ 30 %) du total des métaux présents dans les particules en suspension, est facilement extractible;

2) Des variations de concentration des métaux toxiques dans les particules en suspension peuvent se produire sur de courtes périodes.

En résumé, des charges importantes de métaux toxiques peuvent être transportées sous forme de particules en suspension, même dans des rivières comme la rivière

Tableau 12. Comparaison des concentrations totales et des concentrations extractibles par HCl 0.5 *N*, de métaux toxiques contenus dans les sédiments en suspension, à Niagara-on-the-Lake

Élément	Total* (µg/g [ppm])	Total† (µg/g [ppm])	Extractible‡ (µg/g [ppm])
As	16	14	11
Cd	3	5.6	2.4
Cr	80	173	31
Cu	100	69	39
Pb	100	117	62
Hg	0.69	0.87	0.23
Ni	53	69	24
Zn	330	–	159

* Valeurs de Kauss (1983) obtenues à partir d'un échantillon.
† Thomas (1983) moyenne sur 10.
‡ Kuntz (1983) moyenne sur 17 à 57.

Tableau 13. Métaux immédiatement disponibles contenus dans les particules en suspension dans la rivière Niagara

Date de l'échantillon	Cd (µg/g [ppm])	Zn (µg/g [ppm])	Pb (µg/g [ppm])	Cu (µg/g [ppm])	Ni (µg/g [ppm])
82-06-01	2.4 (57)*	120 (33)	(16) (25)	3.6 (7)	5.0 (5)
82-06-16	2.2 (59)	78 (31)	24 (17)	3.0 (7)	6.1 (5)
82-06-22	1.1 (50)	46 (22)	9 (18)	4.0 (8)	6.0 (10)
82-06-30	1.8 (53)	63 (27)	18.5 (22)	5.5 (6)	6.0 (9)
82-07-14	2.0 (74)	40 (21)	8.5 (14)	2.0 (38)	5.5 (6)
82-07-27	3.6 (86)	75 (27)	15.5 (15)	11 (14)	11 (18)
82-08-09	1.6 (71)	53 (23)	.16 (20)	4.8 (8)	9.9 (18)

*Les chiffres entre parenthèses indiquent les concentrations en pourcentages du total.

Source : K. Lum, communication personnelle, 1983.

Tableau 14. Concentrations de produits chimiques organiques contenus dans les particules en suspension et les sédiments superficiels, dans le lac Érié, la rivière Niagara et le lac Ontario

Type d'échantillon	Produit chimique	Lieu: Bassins du lac Érié*	Rivière Niagara (cours supérieur†)	Rivière Niagara (cours inférieur‡)	Bassins du lac Ontario
Sédiments en suspension	Total des BPC	450	660	230	–
	Lindane	ND	ND	8	–
	DDT total + métabolites	30	43	9	–
	HCB	ND	30	97	–
	Mirex	20	15	130	–
Sédiments superficiels	Total des BPC	86	960	2700	85
	Lindane	–	ND	ND	–
	DDT total + métabolites	30	2	179	62
	HCB	–	ND	250	–
	Mirex	ND	ND	640	10.2

*Station de Thunder Bay, représentative de l'est du lac Érié pour les sédiments en suspension.
†Station de Tonawanda Channel, à quelque 8 km en amont des chutes de Niagara.
‡Station en aval des chutes de Niagara, à quelque 8 km en amont du lac Ontario.

ND – Non détecté.

D'après Kauss (1983).

Niagara, dont la charge moyenne en suspension est faible, de 8.4 mg/L seulement. Pour la plupart des métaux, une fraction beaucoup plus faible du total est biodisponible, selon les techniques de pointe d'extraction séquentielle. Les métaux sont généralement présents principalement sous formes résiduelles minérale et organique.

Les particules en suspension de la rivière Niagara montrent les mêmes configurations générales pour les contaminants organiques toxiques (Kauss, 1983) que pour les métaux toxiques (tableau 14). Les écarts de concentration peuvent servir à déterminer les positions des sources. Les meilleurs exemples en sont donnés par les différences de concentrations de HCB et de mirex entre le lac Érié et le cours supérieur de la rivière, au-dessus des prétendues sources d'une part, et le cours inférieur de la rivière, en dessous de ces sources d'autre part. Une configuration analogue est obtenue pour les sédiments de fond superficiels, bien qu'en aval, dans le lac Ontario, les concentrations moyennes dans les sédiments de fond superficiels soient inférieures à celles des particules en suspension dans la rivière Niagara. Une bonne partie du matériau en suspension se sédimente rapidement près de l'embouchure de la rivière Niagara dans le lac Ontario, sur une petite fraction seulement de la superficie du fond. Les produits chimiques organiques toxiques introduits dans la rivière se répartissent rapidement sur les particules en suspension dans la rivière.

En 1979, la collecte régulière de sédiments en suspension à Niagara-on-the-Lake est devenue la principale technique de contrôle des charges de produits chimiques organiques toxiques dans le lac Ontario (Warry et Chan, 1981a) et a permis d'obtenir les valeurs moyennes à long terme et intervalles de valeurs pour de nombreux produits chimiques organiques (Kuntz, 1983) (tableau 15). Des valeurs analogues pour les mêmes produits chimiques ont été obtenues par Kuntz et Warry (1983) et par Thomas (1983). Les BPC, le mirex et le HCB sont trois des principaux produits chimiques organiques toxiques hydrophobes (associés à des particules) dans le lac Ontario. Les variations de concentration de ces produits chimiques organiques dans les particules en suspension ont été enregistrées en 1979 à Niagara-on-the-Lake (Warry et Chan, 1981a) (figure 32). Ces variations dépendent probablement des types de sources, selon qu'il s'agisse d'une source ponctuelle (mirex), d'une source multiple (HCB) ou d'une source diffuse (BPC). Les concentrations des produits chimiques organiques toxiques dans les particules en suspension sont élevées et dépassent souvent les limites fixées pour le dragage (ministère de l'Environnement de l'Ontario). Utilisant une valeur de débit moyen de 6400 m^3/s et une concentration moyenne de particules en suspension de

Tableau 15. Concentrations de substances organiques chlorées contenues dans les sédiments en suspension dans la rivière Niagara, à Niagara-on-the-Lake

Produit chimique	Détectée (ppM)	Moyenne (ppM)	Intervalle (ppM)
Total des BPC	100	590	30–2700
HCB	100	72	3–442
TeCB	98	72	1–248
DCB	77	228	1–1286
Mirex	68	10	1–258
Lindane	31	2	1–27

D'après Warry et Chan (1981a).

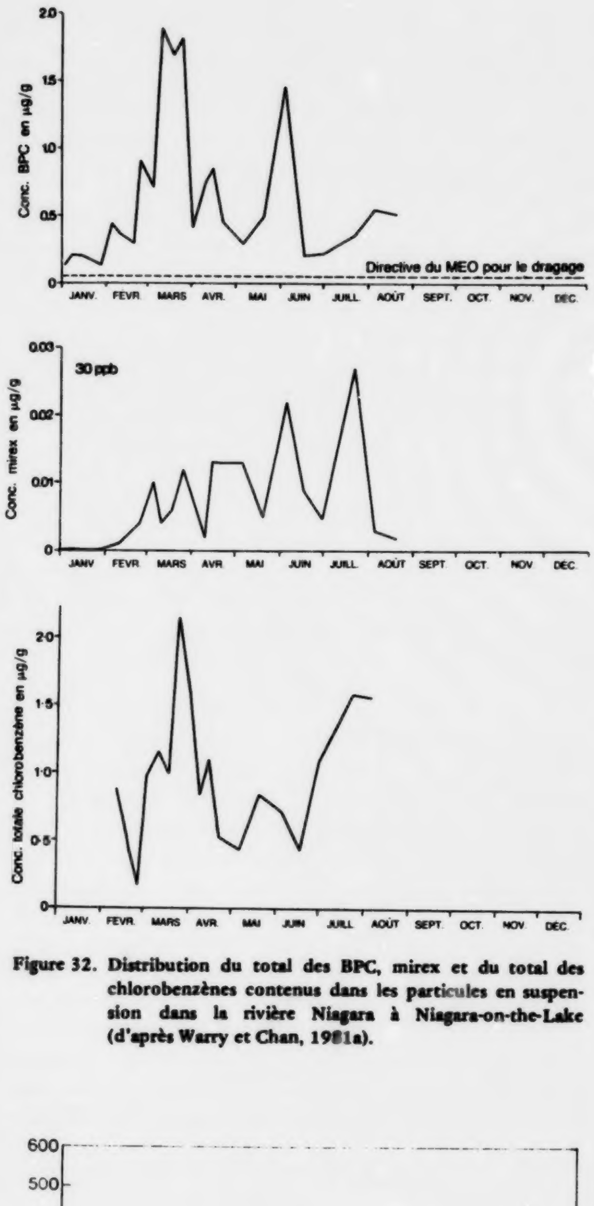

Figure 32. Distribution du total des BPC, mirex et du total des chlorobenzènes contenus dans les particules en suspension dans la rivière Niagara à Niagara-on-the-Lake (d'après Warry et Chan, 1981a).

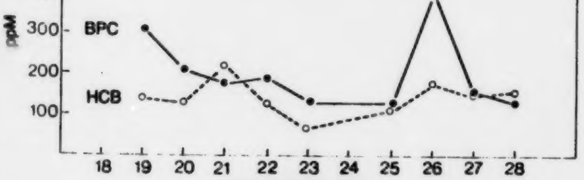

Figure 33. Variations journalières des concentrations du total des BPC et HCB dans les particules en suspension, dans la rivière Niagara à Niagara-on-the-Lake (d'après Kuntz, 1983).

8.4 mg/L pour la rivière Niagara, on peut calculer la charge et démontrer que les particules en suspension constituent un moyen de transport important pour les produits chimiques organiques hydrophobes. Les particules en suspension provenant du site de Niagara-on-the-Lake et prélevées chaque jour sur une période de 11 jours (Kuntz, 1983) ont montré des variations limitées pour les BPC et HCB (figure 33). Les concentrations obtenues pour les BPC étaient plus élevées et celles du HCB pratiquement identiques à celles obtenues par le programme de collecte à long terme.

D'autres prélèvements ont été effectués pour déterminer les variations de concentration des produits chimiques organiques dans les particules en suspension en fonction du transport le long de la rivière Niagara. Les résultats sélectionnés pour le DDT total et les tétrachlorobenzènes constituent les exemples types des deux distributions les plus couramment obtenues (figure 34) pour de nombreux autres produits chimiques organiques. La première distribution type pour le DDT total commence avec des concentrations élevées dans les particules en suspension au départ de la rivière, avec une légère augmentation en aval. Ce type de configuration correspond à des sources diffuses en amont. On obtient, par exemple, une configuration analogue pour le DCB. Le second type de distribution est celui obtenu pour le TeCB, pour lequel les concentrations à l'entrée sont faibles, ainsi qu'en aval, mais où les concentrations augmentent, jusqu'à dépasser parfois 80 ppM de TeCB, dans le cours inférieur de la rivière, en aval des chutes de Niagara et des importantes décharges déjà mentionnées. On trouve la même configuration pour le mirex et pour le HCB, ce qui signifie que les composés hydrophobes introduits dans la rivière sont déjà fixés sur des particules ou bien qu'ils se séparent rapidement en particules. Ce phénomène de séparation est peut-être dû à la turbulence au pied des chutes de Niagara et dans la gorge de Niagara (Fox et coll., 1983).

Répartition des produits chimiques organiques toxiques

Les études théoriques et expérimentales décrites plus haut ont analysé les divers facteurs agissant sur la répartition des produits chimiques organiques entre l'eau, les particules et la biote. Le plus important de ces facteurs est la teneur en carbone organique particulaire, apparentée à la lipophilie car on a vu que la séparation des «sédiments» peut être prévue à partir des coefficients de partage octanol-eau si l'on connaît la teneur en substance organique des sédiments. Les données recueillies à l'aide du système 200-L APLE et de la centrifugeuse à grande vitesse Westfalia pour déterminer les processus de transport des produits chimiques organiques dans la rivière Niagara peuvent être examinées en termes de répartition dans les conditions réelles sur le terrain (McCrea et coll., 1983). La phase

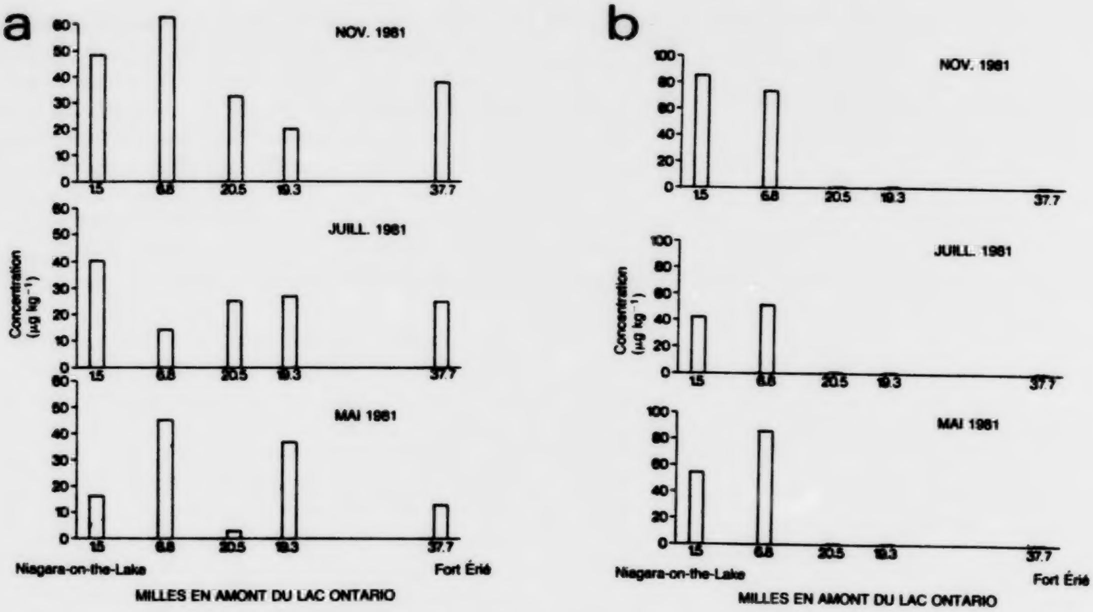

Figure 34. Distribution (a) du total des DDT et (b) des tétrachlorobenzènes (µg/kg) dans les particules en suspension, à divers sites sur la rivière Niagara, 1981 (d'après Kuntz, 1984).

aqueuse dans les eaux de surface du lac Ontario contient 99.9 % de pesticides chlorés, 100 % de HCB et 91 % de BPC total. La plus grande partie des produits chimiques organiques présents, dont la plupart ont de faibles coefficients K_d, sont en phase aqueuse. Dans la rivière Niagara, la concentration des produits chimiques organiques en phase particulaire, et donc la répartition de plusieurs pesticides organochlorés hydrophobes ainsi que de HCB et de BPC, varient fortement d'un bout à l'autre de la rivière. Par exemple, les pourcentages trouvés en phase aqueuse à divers sites dans la zone inférieure des Grands lacs sont élevés pour le total des pesticides (tableau 16) mais faibles pour plusieurs des produits chimiques organiques industriels fortement hydrophobes. Ces derniers font actuellement l'objet de graves préoccupations dans le réseau lac Ontario/rivière Niagara. Dans les lacs s'effectue la répartition des produits chimiques organiques sur les particules, suivie par la sédimentation et l'enfouissement. La rivière Niagara est un système actif de transport des sédiments en un site de formation de sédiments en amont de Niagara-on-the-Lake. Les résultats montrent, qu'en eau libre dans les lacs, la plupart des substances organiques chlorées sont en phase aqueuse alors que la phase particulaire est prédominante pour les composés les plus hydrophobes (BPC, HCB et mirex) dans les canaux de connexion. Le sort et les trajets de bioaccumulation des produits chimiques sont donc contrôlés par les particules, mais à un degré plus ou moins grand selon les paramètres discutés plus haut, les propriétés du produit chimique et les caractéristiques limnologiques de l'écosystème.

Tableau 16. Pourcentage de contaminants organochlorés présents en phase aqueuse (APLE)

Produit chimique	Sites: Lac Érié au point de départ de la riv. Niagara (%)	Sites: Niagara-on-the-Lake (%)	Sites: Lac Ontario (3 stations) (%)
BPC	100	22	91
HCB	48	28	100
Mirex	ND	ND	ND
p,p'-DDT	94	70	100
γ-BHC	100	98	100
Total des pesticides	85	78	99

ND – Non détecté.

D'après McCrea et coll. (1983).

Sur le cours de la rivière Niagara, la concentration en nanogrammes par litre de DDT (figure 35) dans la phase particulaire augmente avec la distance en aval. Le HCB a une distribution semblable à celle du DDT, mais sa source est supposée en amont du point 6.8 sur la rivière Niagara. Les concentrations en phase aqueuse du DDT et de l'HCB sont plus élevées dans le lac Ontario qu'à l'entrée du lac Érié. Le lindane fournit un exemple d'un autre extrême de phase de transport de substances chimiques organiques. La totalité de α-BHC et γ-BHC (lindane) est transportée en phase aqueuse et les émissions sur le cours de la rivière ne font que s'ajouter à cette phase (figure 35). Le HCB est fortement divisé en particules mais sa concentration en phase aqueuse dans le lac Ontario est nettement supérieure à sa concentration dans le cours supérieur de la rivière Niagara et dans le lac Érié, peut-être à cause d'un phénomène de désorption des particules en décantation ou d'une sédimentation des particules et de la création d'un nouvel équilibre. Le mirex mérite une attention spéciale car il a été, et il est encore, le plus sérieux contaminant du lac Ontario. Bien qu'il soit fortement divisé en particules, on en trouve dans les oeufs de mouettes au plus haut niveau de la chaîne alimentaire aquatique. Le mirex n'a pas été détecté en phase aqueuse par le système APLE (McCrea et coll., 1983). À l'aide du APLE, Oliver (communication personnelle, 1983) a détecté une concentration de mirex d'environ 5 pg/L (ppq) dans «l'eau brute» du lac Ontario, valeur inférieure à la limite de détection de McCrea et coll. (1983).

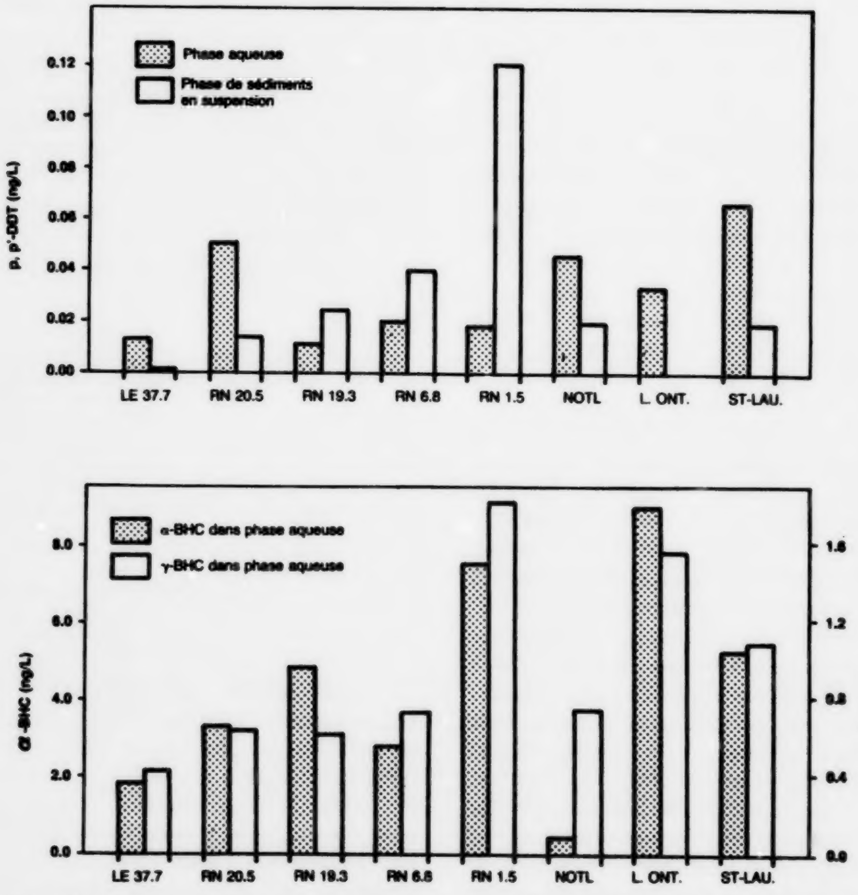

Figure 35. Concentrations de DDT, de α-BHC et de γ-BHC dans la phase aqueuse et dans les particules en suspension, à divers sites entre le lac Érié et le fleuve St-Laurent. LE 37.7 – Lac Érié 37.7 mi en amont de NOTL; RN 6.8 – Rivière Niagara 6.8 mi en amont de NOTL; NOTL – Niagara-on-the-Lake; L. Ont. – Lac Ontario; St. Lau. – Fleuve St-Laurent (d'après McCrea et coll., 1983).

Tableau 17. Valeurs calculées et valeurs de référence des coefficients de partage pour des composés organiques chlorés dans la rivière Niagara

Produit chimique	Conc. dans les sédiments (ng/g)	Conc. totale dans l'eau (pg/g)	Coeff. partage log. séd./eau	Coeff. partage log. oct./eau
BPC total	500	11.0	4.9	4.0–6.1
HCB	49	0.5	5.7	5.5
γ-BHC	1	1.8	2.8	3.5

D'après Kuntz et Warry (1983).

McCrea et coll. (1983) ont fait remarquer que dans la plupart des cas, au laboratoire, la détermination des propriétés physiques des produits chimiques organiques se fait dans l'eau distillée, ce qui peut rendre impossible l'extrapolation aux écosystèmes aquatiques réels et complexes. De plus, sur le terrain, les produits chimiques organiques sont en général de trois à six ordres de grandeur en dessous de leur point de saturation, ce qui peut diminuer l'influence de la solubilité sur la répartition. Bien que les valeurs obtenues sur le terrain et celles obtenues au laboratoire ne soient pas identiques, l'hypothèse, sur une échelle brute, soit d'une phase aqueuse, soit de particules en suspension, concorde avec les prévisions qui peuvent être faites à partir des propriétés chimiques et physiques du contaminant. Divers facteurs liés à l'écosystème peuvent être à l'origine des différences par rapport aux valeurs prévues :

a) Augmentation des concentrations de particules en suspension, due à des processus biologiques;

b) Émission par une source ponctuelle de contaminants associés à des particules;

c) Érosion des sédiments contaminés sur les berges;

d) Resuspension des sédiments de fond contaminés.

La répartition entre phase aqueuse et particules doit vraisemblablement varier au cours du temps à cause des variations de la charge des particules en suspension. La concentration des particules en suspension à Niagara-on-the-Lake égale en moyenne 2.8 mg/L sous la glace entre janvier et mars 1981, augmente jusqu'à atteindre 8.0 mg/L (3.1 à 23.2 mg/L) en moyenne, de mai à décembre, probablement à cause de la couverture de glace sur le lac Érié qui réduit l'apport de particules en suspension dans la rivière Niagara. Le transport en phase aqueuse semble donc important pendant les mois d'hiver. Pour faire une prévision significative de la répartition des produits chimiques organiques aux sites pollués et donc du rôle des particules dans leur transport, il faut disposer de données bien documentées sur les variations saisonnières des charges en suspension.

Kuntz et Warry (1983) ont calculé les coefficients de partage sédiment-eau pour certains produits chimiques dans la rivière Niagara (tableau 17). La masse soluble est égale à la différence entre la masse de produits chimiques donnés dans l'eau brute et leur masse dans les particules en suspension. Les résultats concordent assez bien avec les données publiées, fondés sur les mesures au laboratoire des coefficients de partage octanol-eau. À partir des analyses de dépôt des particules dans le lac Ontario, Oliver et Charlton (1984) ont estimé les coefficients de partage sédiment-eau pour les chlorobenzènes et ont obtenu des résultats concordant assez bien avec les valeurs prévues pour les produits chimiques les plus hydrophobes (tableau 18). Toutefois, les coefficients K_{OC} déterminés sur le terrain sont nettement plus élevés que les valeurs prédites pour les composés plus solubles, ce qui peut s'expliquer par l'origine en grande partie biotique des particules piégées dans les sédiments. La répartition «apparente» peut donc faire intervenir un facteur de bioconcentration (Oliver et Nicol, 1984).

Tableau 18. Comparaison des valeurs de Log K_{OC} pour les particules en sédimentation avec les valeurs calculées

Produit chimique	Log K_{OC}	Log K_{OC}*
HCB	5.8	5.09
1,2,4,5-TeCB	4.77	4.12
1,3,5-TCB	4.96	3.76
1,4-DCB	4.57	2.99

*Établis à partir du coefficient de partage octanol-eau.

D'après Oliver et Charlton (1984).

Si le coefficient de partage (logarithme du rapport de la concentration dans les particules sur la concentration en solution) dépendait seulement de la solubilité ou des propriétés connexes des produits chimiques organiques et s'il y avait toujours équilibre entre la phase particulaire et la phase aqueuse, il serait facile de prédire la masse d'un produit chimique transporté en phase particulaire (tableau 19; figure 36). Par exemple, dans la rivière Niagara, la charge annuelle moyenne des particules en suspension est de 8.4 mg/L. Étant donné cette valeur, environ 50 % ou plus de produits chimiques toxiques et d'éléments ayant des coefficients de partage supérieurs à 10^5 devraient être trans-

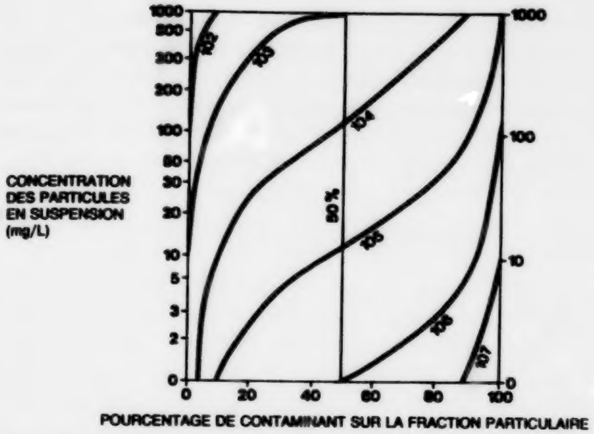

Figure 36. Relation entre la concentration des particules en suspension et le pourcentage de contaminant transporté par les particules en suspension (en supposant que K_p ne varie pas avec la concentration des particules et que la teneur des particules en carbone reste inchangée).

Tableau 19. Pourcentage de contaminant dans la fraction particulaire (en supposant qu'il dépend uniquement du coefficient de partage et de la concentration de solides en suspension)

Conc. de solides en suspension (mg/L)	K_d (coefficient de partage)					
	10^7	10^6	10^5	10^4	10^3	10^2
	(% dans la fraction particulaire)					
1000	100[2]	100	100	91	50	9
500	100	100	98	85	33	5
100	100	100	91	50	9	1
50	100	98	85	33	5	0[1]
30	100	97	75	25	3	0
10	100	91	50	10	1	0
5	98	85	33	9	0	0
1	91	50	10	5	0	0

[1] Zéro (0) signifie moins de 1 %; en supposant que toutes les eaux naturelles contiennent une quantité fixe de solides en suspension, la répartition a toujours une valeur finie.

[2] 100 % signifie plus que 99 %; en supposant que l'équilibre soit atteint, il existe toujours une quantité finie en solution, même pour les composés les moins solubles.

portés sous forme de particules. La masse transportée en phase particulaire augmente avec la concentration des particules et avec le coefficient de partage.

Charges en phase particulaire dans la rivière Niagara

Les concentrations de produits chimiques dans un milieu ainsi que les concentrations de particules en suspension et l'écoulement ont été utilisés pour calculer les charges de produits chimiques solubles liés à des particules, de la rivière Niagara au lac Ontario.

Comme on l'a déjà mentionné, une grande partie de la charge de métaux toxiques particulaires, 60 % ou plus dans la plupart des cas, est sous forme non biodisponible. La fraction biodisponible est celle qui a subi une sorption sur les particules, ou qui, à divers degrés, a été fixée de manière réversible ou irréversible dans les oxydes de fer et de manganèse ou sous forme de carbonates. Il est important d'estimer cette fraction de la charge de métaux toxiques transportés en phase particulaire biodisponible. Une extraction 0.5 $\overline{N}$ HCL n'élimine pas les phases organiques qui pourraient être biodisponibles pour les détrivores, de sorte que, pour certains métaux, la fraction biodisponible totale risque d'être plus élevée que celle indiquée ici. La moyenne annuelle de la charge totale des particules en suspension dans la rivière Niagara est de l'ordre de 2 millions de tonnes métriques. La charge totale de métaux toxiques dans la rivière Niagara est égale à plusieurs centaines de tonnes métriques par an (tableau 20). Le pourcentage de la charge totale des métaux toxiques dans les particules en suspension varie de 29 % à près de 100 %. De plus, la proportion de particules facilement extractibles varie entre 10 % et 59 % de la totalité des particules. Par conséquent, la quantité de plomb biodisponible associé à des particules et transporté par la rivière Niagara est voisine de 100 tonnes métriques. Ces quantités sont beaucoup plus grandes que le total des particules ou même que les charges totales de substances organiques toxiques transportées par la rivière.

Tableau 20. Pourcentage de métaux toxiques particulaires transportés par la rivière Niagara dans le lac Ontario, en 1982

Élément	Charge totale (t métr./an)	Total dans les sédiments en suspension (t métr./an)	Total (%) dans les sédiments en suspension (%)	Extractibles* (%) dans le total des sédiments (%)
Cd	<200	10	⋝5	⋝2
Pb	200	197	98	54
Cr	410	275	69	10
Cu	410	120	29	15
Zn	610	673	>100	59
Ni	200	154	77	14

*Extractible par HCl 0.5 *N*.

D'après Kuntz (1984).

La quantité totale de produits chimiques organiques toxiques transportés par la rivière Niagara est très inférieure à la quantité de métaux toxiques. Pour les composés fortement répartis, les variations de la charge totale sur une période de trois ans (tableau 21) peuvent correspondre à des valeurs moyennes de particules en suspension plus élevées en 1982 et 1980 qu'en 1981 (10.0 au lieu de 6.9 mg/L). Kuntz et Warry (1983) ont calculé le pourcentage de produits chimiques organiques transportés par les particules dans la rivière Niagara entre 1979 et 1981 (tableau 22). Les variations observées sur la phase de transport des produits chimiques organiques correspondent en gros aux valeurs prévues à partir des propriétés physicochimiques de ces composés. La totalité de la charge organique transportée par les particules est potentiellement biodisponible car elle est présente ou exclue par sorption à la surface des particules ou par bioconcentration sur la matière biotique. Les isomères, des chlorobenzènes par exemple, obéissent à un schéma de partage différent, ce qui se traduit par des pourcentages différents pour divers isomères transportés par les particules (tableau 23). La plupart des benzènes chlorés faibles sont transportés en phase aqueuse, comme le laisse prévoir leur faible coefficient K_{OW}.

Tableau 21. Charges particulaires de produits chimiques organiques transportés dans le lac Ontario (kg/an)

Produit chimique	1980	1981	1982
Total des BPC	780	464	655
HCB	62	50	23
p,p'-DDT	27	10	2
Mirex	8	3	13
Lindane	2	1	2

D'après Kuntz (1982).

RÔLE DES PARTICULES COLLOÏDALES

La définition opérationnelle de la phase «aqueuse» regroupe les substances de taille <0.45 µm ou traversant une centrifugeuse à grande vitesse. Les concentrations en phase «aqueuse» indiquées plus haut peuvent donc contenir des «particules» de taille <0.45 µm, dont la surface peut être recouverte d'une pellicule organique, et des colloïdes. Bien qu'on ait tendance à oublier le rôle des colloïdes dans les systèmes aquatiques, Leppard (1983) a signalé qu'il était possible que les filaments colloïdaux jouent un rôle important dans le transport et la biodisponibilité des contaminants. Toutefois, peu de chercheurs ont envie d'étudier ce rôle ou disposent des installations pour le faire. La centrifugeuse à grande vitesse, par exemple, n'est utilisée qu'à de rares endroits. Il semble que dans la plupart des cas, le filtre de 0.45 µm ou le filtre Millipore soient les principaux outils utilisés dans la recherche pour la séparation des phases «aqueuse» et particulaire.

Les colloïdes sont des particules chargées électriquement et présentant une grande surface extérieure, favorisant

Tableau 22. Pourcentage de produits chimiques organiques particulaires transportés par la rivière Niagara dans le lac Ontario, 1979-1981

Produit chimique	Charge totale (kg/an)	Total dans les sédiments en suspension (kg/an)	Total (%) dans les sédiments en suspension
Total des BPC	2200	850	39
Total DDT	20	41	100
Mirex	20*	8	42
Lindane	400	2	1

*Valeur fausse car le mirex est difficile à détecter dans les échantillons d'eau brute; il est probable que le mirex soit presque à 100 % transporté par des particules.

D'après Kuntz et coll. (1982).

Tableau 23. Pourcentage d'isomères de chlorobenzènes particulaires transportés par la rivière Niagara dans le lac Ontario, en 1982

Isomère	Charge totale (kg/an)	Total dans les sédiments en suspension (kg/an)	Total (%) dans les sédiments en suspension (%)
1,4-Di	987	2	1
1,2-Di	987	2	1
1,2,4-Tri	200	27	13
1,2,3-Tri	200	2	1
1,2,3,4-Tetra	200	27	13

D'après Oliver et Nicol (1982).

la sorption. Dans la plupart des écosystèmes aquatiques d'eau douce, la concentration des particules en suspension et la turbulence sont les facteurs les plus importants dans la floculation des colloïdes. Les colloïdes peuvent porter une charge positive ou négative et peuvent donner lieu à diverses réactions de sorption-désorption selon les caractéristiques chimiques du milieu aqueux et les échanges entre les produits chimiques et les ions. La surface des colloïdes est souvent recouverte d'une pellicule organique ou d'une pellicule de Mn ou Fe et ces phases favorisent mieux l'accumulation des polluants que les processus d'échange. Les substances organiques colloïdales sont facilement biodégradables par processus microbiens, de sorte que les colloïdes peuvent jouer un rôle important au stade initial de la bioaccumulation des contaminants. De nombreux colloïdes naturels présents dans les rivières sont des polymères d'acide humique. En libérant des protons, ils se chargent négativement, sont hydrophiles et interagissent avec les ions métalliques pour former des complexes organométalliques par échange ionique, adsorption superficielle ou chélation. Ces colloïdes humiques peuvent représenter jusqu'à 15 % du carbone organique contenu dans les sédiments et peuvent contribuer au lessivage des métaux des sédiments de fond, comme dans les horizons du sol. L'importance des particules colloïdales a été établie par Karickhoff et coll. (1979) : ayant mis des échantillons d'eau dans une centrifugeuse à 10 000 tr/min pendant un maximum de 1 h, ils n'ont pu éliminer le paraquat fixé sur des colloïdes de la phase «aqueuse». Les substances colloïdales contenues dans l'eau, souvent composées d'acide fulvique ou humique, contiennent divers groupes fonctionnels : COOH, OH, C=O, NH_2 et SH_2. Les liaisons à la surface des colloïdes organiques peuvent se faire par échange ionique, échange de protons, liaison hydrogène, forces de van der Waals, complexation par coordination et liaison hydrophobe. On peut établir un lien entre la mobilité de la particule mesurée par électrophorèse par Hart (1982) et les surfaces colloïdales microscopiques précipitées sur divers substrats particulaires.

Lors d'une conférence de l'OTAN (Leppard, 1983) portant sur la spéciation des métaux dans les eaux naturelles, on avait noté qu'il était nécessaire d'entreprendre des études sur le rôle des colloïdes (en particulier des filaments d'origine phycologique) dans le transport et la biodisponibilité des métaux et des substances chimiques organiques. Actuellement, on ne dispose que de renseignements peu nombreux sur le rôle effectif des colloïdes dans le transport et la biodisponibilité des contaminants toxiques. Un point important est à noter (Leppard 1983) : lorsqu'on étudie les effets biologiques des métaux au laboratoire ou dans des enclos artificiels sur le terrain comme les limnocoraux, il faut également mesurer la respéciation des métaux car les effets peuvent très bien ne pas résulter du métal initial mais du métal sous sa nouvelle forme. Une autre question connexe, mal comprise mais essentielle, porte sur la capacité des organismes à influencer eux-mêmes, par des excrétions, la spéciation des métaux à l'état de traces qui se trouvent à proximité, comme, par exemple, pour les racines des plantes dans les sols. Les colloïdes restent souvent ignorés dans les recherches aquatiques en raison des difficultés rencontrées pour les séparer et les analyser; des techniques de plus en plus sophistiquées doivent être mises au point pour mesurer les espèces métalliques dans les eaux naturelles. Actuellement, la classe intermédiaire de substances colloïdales qui se situent entre les phases «particulaire» et «soluble» n'a pas encore fait l'objet d'une étude appropriée dans les rivières et les lacs. Burnison et Leppard (1983) ont découvert que des filaments (rubans organiques colloïdaux de 0.005 μm de diamètre et de 0.5 μm de longueur) peuvent être présents dans certains lacs à des concentrations allant jusqu'à 7 mg/L ou aussi élevées que la charge de particules en suspension dans de nombreux cours d'eau contaminés. Burnison et Leppard (1983) ont mis au point une technique de filtration pour séparer les filaments (figure 37) de sorte à pouvoir mesurer les concentrations de métaux toxiques et éventuellement de substances chimiques organiques toxiques en présence. À l'aide de cette méthode de séparation, ils ont trouvé que la fraction de particules <0.45 μm recueillies par ultrafiltration par fibre tubulaire (poids moléculaire >50 000) était composée de colloïdes, de très petites bactéries et d'une grande quantité de filaments. Cette fraction peut être divisée en granules et en flocons. La fraction soluble, contenant des substances de poids moléculaire <50 000 peut être mise sous forme de flocons mais ne peut pas être éliminée par centrifugation et n'est pas considérée comme une fraction «particulaire» importante.

Figure 37. Isolation des filaments colloïdaux de l'eau du lac, par séparation physique observée par microscopie de la transmission des électrons (d'après Burnison et Leppard, 1983).

La chimie des colloïdes a une grande influence sur la spéciation des métaux toxiques dans l'eau. Les études de spéciation des métaux ont connu un essort considérable il y a une quinzaine d'années lors de la découverte de la méthylation naturelle du mercure dans les systèmes aquatiques. Depuis, des progrès importants ont été réalisés dans les techniques d'analyses; le plus récent et le plus important est peut-être la technique par chromatographie gazeuse/absorption atomique utilisée pour le plomb et l'étain alcoylés. Pour l'analyse des échantillons environnementaux, on ne dispose que d'un nombre limité de ces systèmes, par exemple un Perkin-Elmer 4000 programmable à absorption atomique, combiné avec un chromatographe à phase gazeuse Hewlett Packard série 5880A. Les analyses d'espèces dans divers milieux ont pour objectif principal d'établir une relation entre l'exposition et la toxicité. Alors que la chimie analytique a réduit les limites de détection des métaux toxiques jusqu'à des niveaux de quelques parties par trillion, les tests de toxicité sont encore couramment fondés sur les concentrations de métal total et sur une intense toxicité. Les concentrations totales de métal dans «l'eau» sont en général de l'ordre de 10 ppM (Cu, Ni, Zn, Pb), de 1 ppM (Cd, Hg), ou inférieur. Les tests de forte toxicité utilisent des concentrations beaucoup plus élevées. Si l'on déterminait les espèces métalliques avec des concentrations totales de métal aussi faibles, on trouverait des concentrations de l'ordre de quelques ppt par espèce. À des concentrations métalliques aussi faibles, les toxicités ne sont pas quantifiées et risquent en fait d'être inquantifiables. La toxicité des métaux ioniques peut être réduite par les substances organiques colloïdales comme, par exemple, l'exudation des algues. D'autre part, pour les métaux dont la concentration est de quelques ppt, comme les organométalliques (Hg, Pb, As, Sn), la toxicité est souvent plus élevée que pour les ions métalliques libres (Chau et Wong, 1981). Batley (1983) a énuméré les moyens de déterminer la spéciation de petites particules métalliques :

a) *Modélisation chimique* :

Se limite en général aux systèmes libres de colloïdes artificiels car on connaît mal l'ensemble des interactions risquant de se produire.

b) *Techniques expérimentales de séparation* :

À l'aide d'électrodes sélectives ne réagissant qu'avec les métaux libres; séparation physique selon la taille des particules à l'aide d'ultracentrifugeuses ou de colonnes Sephadex pouvant séparer divers colloïdes de poids moléculaires compris entre 500 et 300 000 et qu'on peut ensuite analyser pour déterminer la teneur en métaux et carbone organique.

c) *Techniques de dialyse* :

Pour les fractions de très faibles poids moléculaires.

d) *Extraction par solvant* :

Pour éliminer les métaux complexés par les radicaux organiques.

e) *Chromatographie en phase liquide à haute pression*

f) *Colonnes de résine de chélation*

g) *Techniques d'électrodéposition* :

Comme le décapage potentiométrique ou anodique.

h) *Lumière ultraviolette* :

Pour ne décomposer que les colloïdes organiques.

Il existe donc diverses techniques permettant de séparer «l'eau» en fractions ou espèces, la grosseur des colloïdes et particules leur permettant de passer à travers des centrifugeuses et filtres de 0.45 μm (Batley et Florence, 1976; Hart et Davies, 1977; Figura et McDuffie, 1980). Les résines chélateuses utilisées pour séparer les espèces métalliques ioniques et colloïdales ont montré que la plus grande partie du cuivre, du plomb et du cadmium en présence dans les eaux naturelles sont sous formes colloïdales. Il devient alors évident que les eaux naturelles contiennent des quantités considérables de certains métaux toxiques associés à des colloïdes. Si on considère ces colloïdes comme des «particules», c'est pour une raison purement technique. Cependant, le rôle des colloïdes dans le transport, l'enfouissement et la biodisponibilité ne doit pas servir à la fois les intérêts des chimistes d'une part et ceux des biologistes et des géochimistes d'autre part. Les chimistes veulent étudier les substances «solubles» ou les concentrations dans l'eau brute, tandis que les autres s'intéressent aux particules en suspension.

RÔLE DES MICRO-COUCHES SUPERFICIELLES

Les substances chimiques organiques toxiques sont associées à des particules transportées par l'eau, principalement parce qu'elles sont hydrophobes et tentent de se situer à la surface de séparation entre l'eau et un autre milieu, comme entre l'eau et l'air. Les couches superficielles, riches en lipides, favorisent la dissolution des substances chimiques organiques. On analyse de plus en plus les micro-couches superficielles pour déterminer leurs composants en substances chimiques toxiques. Elles peuvent contenir des particules biotiques et abiotiques dans des proportions variables. L'Institut national de recherches en hydrologie

Tableau 24. Concentrations maximales de certains hydrocarbures chlorés dans trois compartiments de la rivière Niagara

Produit chimique	Concentration maximale		
	Micro-couche (ng/L)	Eau souterraine (ng/L)	Sédiments en suspension (ng/g)
Total des BPC	57	39	310
Heptachlore-époxyde	23	0	0
α-Endosulfan	20	0	14
Lindane (γ-BHC)	0	0.9	0
HCB	0	0	36

D'après Maguire et coll. (1983).

vient de mettre au point un dispositif permettant de prélever, à bord d'un bateau, des échantillons de la couche superficielle afin d'obtenir des volumes importants de nappes en surface qui peuvent ensuite être traitées dans le système APLE ou par une autre méthode et permettre ainsi d'évaluer le rôle des couches superficielles dans le transport et la biodisponibilité des contaminants. Maguire et coll. (1983) ont prélevé des échantillons de micro-couches, d'eaux souterraines et de particules en suspension dans la rivière Niagara (tableau 24). Les valeurs étant modifiées par la turbulence, les concentrations doivent donc être considérées comme des valeurs instantanées. Bien que ces données ne montrent que des différences intéressantes de concentration pour les BPC, des concentrations mesurables d'heptachlore-époxyde (concentration maximale de 22.6 ng/L) ont également été trouvées dans la micro-couche. Il ne semble pas probable que la micro-couche soit un milieu de transport important mais la présence de particules biotiques dans la couche peut jouer un rôle important dans la biodisponibilité des contaminants.

Enfouissement des métaux toxiques et substances chimiques organiques

L'ouvrage de Förstner et Wittmann (1981) donne une bonne description de la façon dont on utilise les carottes de sédiments pour étudier l'historique de l'introduction de métaux dans les lacs, rivières et réservoirs. Les données relatives aux principaux cours d'eau de la République fédérale d'Allemagne montrent le rôle important joué par les sédiments de fond des rivières en tant que puits ultime de nombreux métaux toxiques (figure 38). On voit que le zinc provenant d'une zone urbaine crée une pollution évidente observée dans les petites et grosses particules des sédiments de fond d'une rivière (figure 39). Dans les réseaux hydrographiques, on peut utiliser la concentration des contaminants dans les sédiments de fond pour détecter les sources importantes de métaux toxiques. On peut aussi évaluer le degré relatif de pollution anthropogénique mais il faut toutefois tenir compte de diverses variables, comme la grosseur des particules et la teneur en substances organiques, en utilisant : les facteurs de correction du quartz; les rapports d'éléments; la séparation et l'analyse granulométriques des particules uniformes. La biodisponibilité potentielle des contaminants associés à des sédiments de fond devient un facteur important lorsqu'il faut évacuer, sur des terrains, dans d'autres secteurs d'un système rivière-lac, ou dans les mers ou océans à proximité, les matériaux excavés par les dragues.

Les sédiments de fond provenant de plusieurs grands cours d'eau d'Europe ont été analysés par des méthodes d'extraction sélective (Calmano et Förstner, 1983) (figure 40) en vue d'obtenir des renseignements utiles sur la biodisponibilité potentielle des métaux toxiques. Les données ainsi obtenues suggèrent que dans les sédiments de fond des rivières, le surplus de métaux toxiques introduits dans les écosystèmes aquatiques par des sources anthropogéniques existe en général sous des formes chimiques relativement instables. Comme on l'a déjà mentionné, la phase d'accumulation la plus importante pour les métaux à l'état de traces est la fraction facilement réductible qui peut être éliminée par hydroxylamine acidifiée. Mais les métaux toxiques apparaissent dans les sédiments de fond sous diverses phases. Förstner (1982) a construit un tableau des principales phases d'accumulation pour les métaux toxiques dans les sédiments de fond, indiquant les processus qui maintiennent les métaux dans cette phase (tableau 25). Dans le lac de Constance par exemple, la plus grande partie du zinc est déposée essentiellement sous forme de carbonate (Förstner et Wittmann, 1981) (figure 41).

Les particules ne se limitent pas aux substances qui peuvent traverser un tamis de 2 mm. Pour déterminer le transport et les phases de dépôt des métaux toxiques, une

Tableau 25. Mécanismes d'enrichissement des métaux dans les sédiments lacustres

Mécanismes	Débris rocheux, déchets solides, détritus organiques	-Hydroxyde -Carbonate -Sulfure -Phosphate métalliques	Substances organiques réactives	Oxydes de fer aqueux (autochtones)	Carbonate de calcium
Liaison inerte	xxx		(x)		
Adsorption	(x)			(x)	
Échange ionique	x	(x)	x	x	(x)
Coprécipitation				xxx	x
Précipitation	C	xx		C	C
Floculation			xx		

xxx – Processus le plus important.
x – Processus le moins important.
(x) – Processus pouvant être important.

C – Sous-couche des «pellicules».

D'après Förstner (1982).

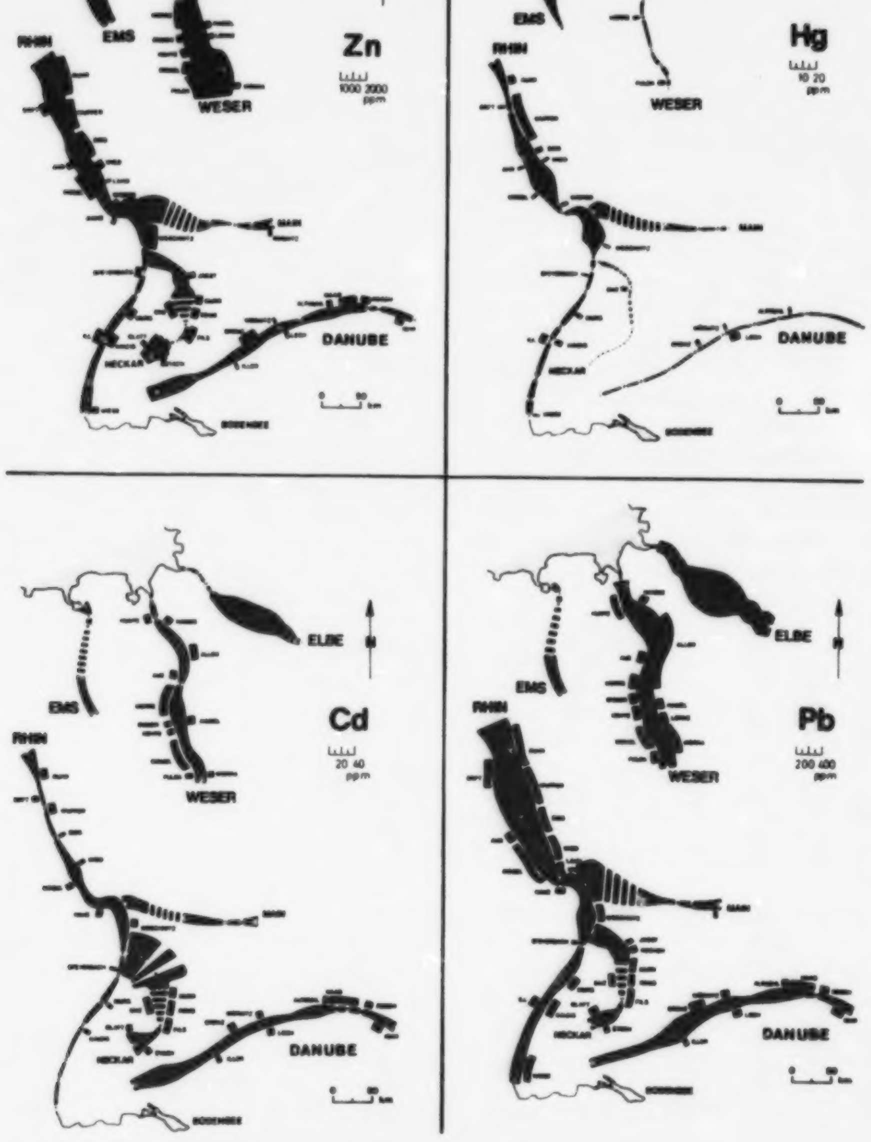

Figure 38. Métaux lourds contenus dans la fraction pélitique des sédiments des principaux cours d'eau en République fédérale d'Allemagne (d'après Förstner et Müller, 1974).

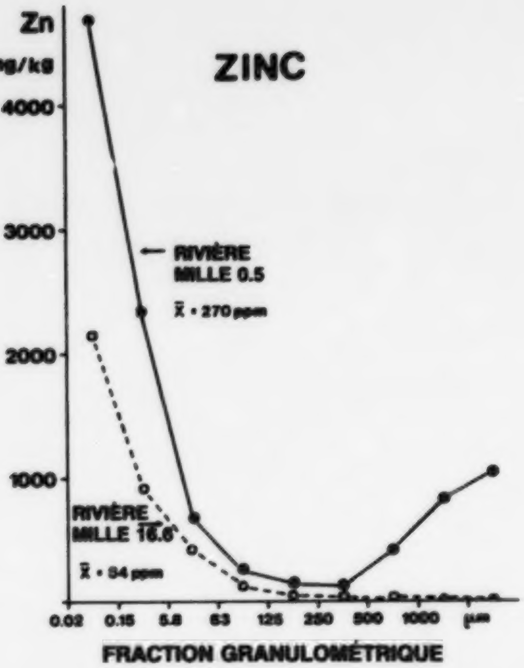

Figure 39. Distribution du zinc en fonction de la granulométrie dans deux échantillons de sédiments de la Saddle River, en amont (mille 16.6) et en aval (mille 0.5) de la zone urbaine de Lodi (New Jersey) (d'après Wilber et Hunter, 1979).

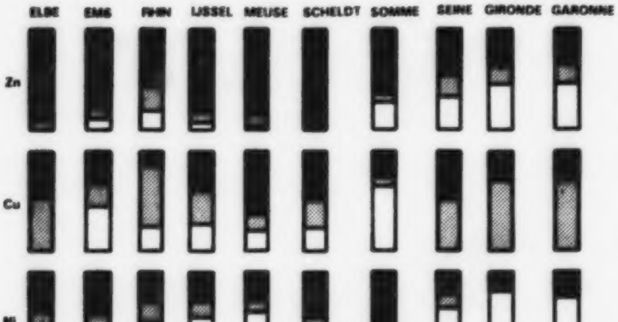

Figure 40. Spéciation des métaux contenus sous forme de traces dans des échantillons de sédiments provenant de dix rivières d'Europe centrale et occidentale (d'après Calmano et Förstner, 1983).

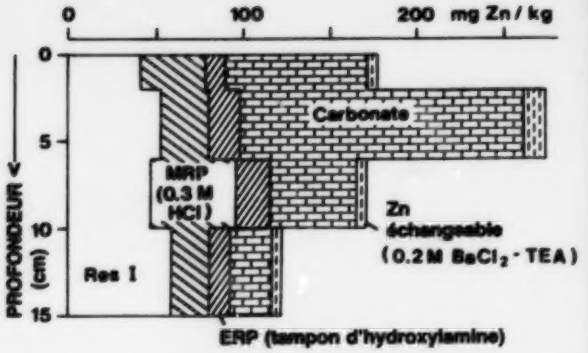

Figure 41. Profil vertical (en profondeur) du zinc et de ses composés chimiques dans une carotte de sédiments provenant du centre du lac de Constance (d'après Förstner et Wittman, 1981).

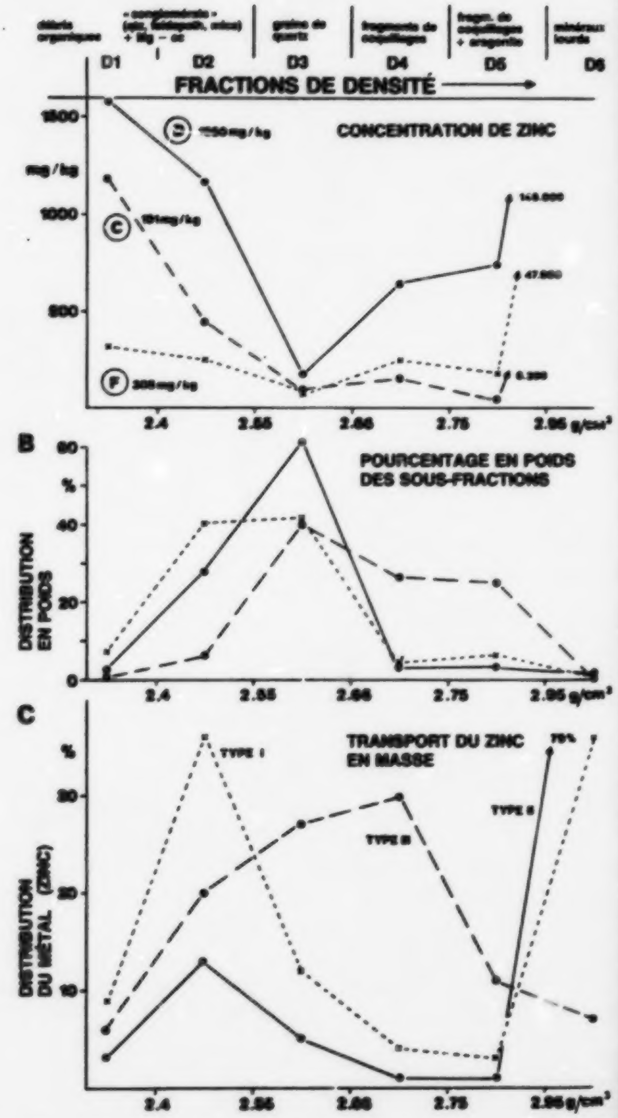

Figure 42. Distribution des phases solides et des concentrations de zinc en fonction de la densité dans trois échantillons de sédiments provenant du golfe de Spencer, en Australie-Méridionale (d'après Dossis et Warren, 1980).

autre approche consiste à utiliser la séparation par densité. Dossis et Warren (1980) ont ainsi séparé des fractions de densité différentes dans des sédiments de fond provenant du golfe de Spencer en Australie-Méridionale. Les concentrations de zinc sont maximales dans les fractions ayant la densité la plus faible (débris organiques) et la densité la plus forte (minéraux lourds). Le pourcentage en poids le plus élevé se trouve toujours dans les grains de quartz et la masse de zinc se répartit entre trois types différents (figure 42), qui sont : des «conglomérats» d'argile et de carbonate; des fragments de coquillage; des minéraux lourds.

MERCURE CONTENU DANS LES SÉDIMENTS DE FOND DU RÉSEAU DES RIVIÈRES WABIGOON/ENGLISH

Les sédiments de fond du réseau de la rivière Wabigoon (figure 43), en aval de Dryden, contiennent la plus grande partie du mercure rejeté par une usine de chloralkali qui a fonctionné à Dryden pendant 12 ans (Allan et coll., 1984). Les concentrations générales de mercure dans les sédiments des lacs extérieurs au système sont de l'ordre de 100 à 200 ppM, comme celles des sédiments du lac Wabigoon, juste en amont de Dryden. Sur une bonne distance en aval de Dryden, la concentration du mercure total dépasse 1 ppm sur une couche de 5 cm à la surface des sédiments de fond (figure 44). La distribution des concentrations de mercure en fonction de la profondeur dans les carottes de sédiments de fond du lac Clay, premier grand bassin de sédimentation à 75 km en aval de Dryden, indique que les valeurs élevées obtenues en 1971 à la surface se trouvaient à 3 cm de profondeur en 1980 (figure 45). Il faut toutefois noter que la resuspension en amont des sédiments contaminés maintient les concentrations de mercure total dans les sédiments superficiels dans le lac Clay à un niveau élevé de 2 à 3 ppm, même en 1980.

MÉTAUX TOXIQUES CONTENUS DANS LES SÉDIMENTS SUPERFICIELS DES GRANDS LACS

L'ouvrage de Thomas et Mudroch (1979) donne les distributions de nombreux métaux toxiques dans les sédiments de fond superficiels de la zone orientale des Grands lacs. Les distributions ont été tracées pour chacun des cinq Grands lacs et on peut reconnaître deux configurations principales tenant compte des contributions géologiques et anthropogéniques. La distribution du cadmium (figure 46) indique que les apports anthropogéniques de ce métal sont plus élevés dans le lac Érié et en aval, dans le lac Ontario. Les distributions du mercure, du zinc et du plomb suivent une configuration analogue. On observe une autre configuration pour des métaux comme le cuivre (figure 47) qui, dans le lac Supérieur et la baie Georgienne, est en grande partie d'origine géologique naturelle et lié à l'érosion de la roche mère minéralisée. Le chrome et le nickel suivent la même configuration que le cuivre, probablement pour les mêmes raisons.

MÉTAUX TOXIQUES CONTENUS DANS LES SÉDIMENTS DE FOND DE LA RIVIÈRE NIAGARA ET DU LAC ONTARIO

Un échantillonneur USBM-54 a été utilisé pour recueillir les sédiments de fond sur une épaisseur de 3 cm dans la rivière Niagara. L'échantillon est protégé par un seau qui l'empêche d'être emporté par l'eau. Les sédiments de fond sont surtout composés de sable. Le lac Érié et le lac Ontario sont des sites qui étaient pollués par le mercure provenant d'usines de chloralkali situées en amont. Les concentrations de mercure dans les sédiments de fond (Kuntz, 1984) (figure 48a) sont en général faibles et ne dépassent pas la limite de 300 ppM de Hg total, fixée pour les matériaux excavés par dragage. Sauf dans certains cas isolés, on n'observe pas de dépôt de mercure dans la rivière. La distribution du mercure dans les sédiments de fond permet d'indiquer les zones dans la rivière où l'on soupçonne la présence de sources de mercure. Dans le cours supérieur de la rivière, les concentrations de mercure dans les sédiments de fond montrent une différence d'un facteur au moins égal à 10 entre la rive américaine et la rive canadienne. Les zones de fortes concentrations d'arsenic coïncident avec les zones de fortes concentrations de mercure. Les concentrations de ces deux éléments diminuent en aval des chutes de Niagara. On ne sait toujours pas si les sites en amont sont des zones de sédimentation temporaire avant la resuspension et le transport en aval vers le lac Ontario. Lors de la détermination des métaux extractibles (0.5 $\overline{N}$ HCL), comme le cadmium (figure 48b), on a trouvé la même distribution générale de concentrations.

Le lac Ontario comporte trois bassins de sédimentation qui sont, d'ouest en est, celui de Niagara, de Mississauga et de Rochester, et qui ont des taux de sédimentation respectifs de 0.75, 0.70 et 2.59 millions de tonnes par an (figure 49). Les études sur l'enfouissement des contaminants ont été pour la plupart effectuées près de l'embouchure de la rivière Niagara ou au centre du bassin Niagara, car les processus de sédimentation sont rapides à ces endroits, ce qui rend les enregistrements historiques d'introduction des contaminants plus facile à reconnaître. La rivière Niagara est la principale source de sédiments en suspension pour le lac Ontario (figure 49). Les particules introduites dans le lac Ontario par la rivière Niagara le sont sous forme de cône de déversement (ou courant) qui est dévié vers l'est par la barre de Niagara et se mélange alors avec les courants de

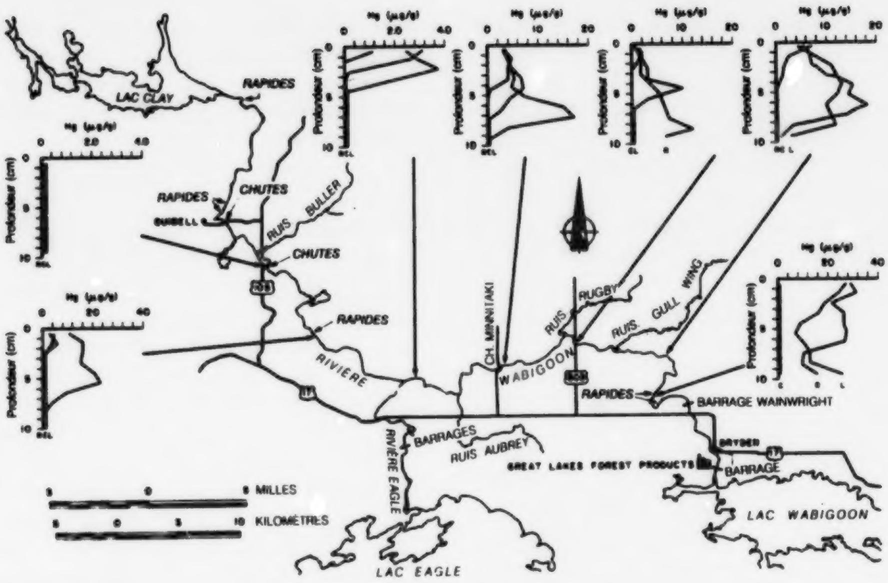

Figure 43. Concentrations de mercure dans les carottes de sédiments de fond provenant de la rivière Wabigoon (d'après Parks et coll. 1984).

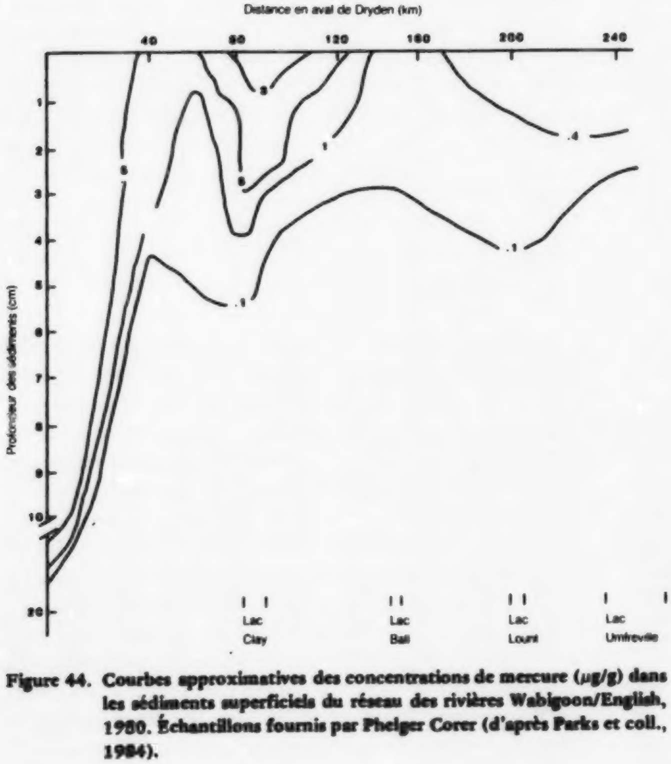

Figure 44. Courbes approximatives des concentrations de mercure ($\mu g/g$) dans les sédiments superficiels du réseau des rivières Wabigoon/English, 1980. Échantillons fournis par Phelger Corer (d'après Parks et coll., 1984).

Figure 45. Variation de la concentration de mercure avec la profondeur, lac Clay, bassin occidental, 1971 et 1980 (d'après Parks et coll., 1984).

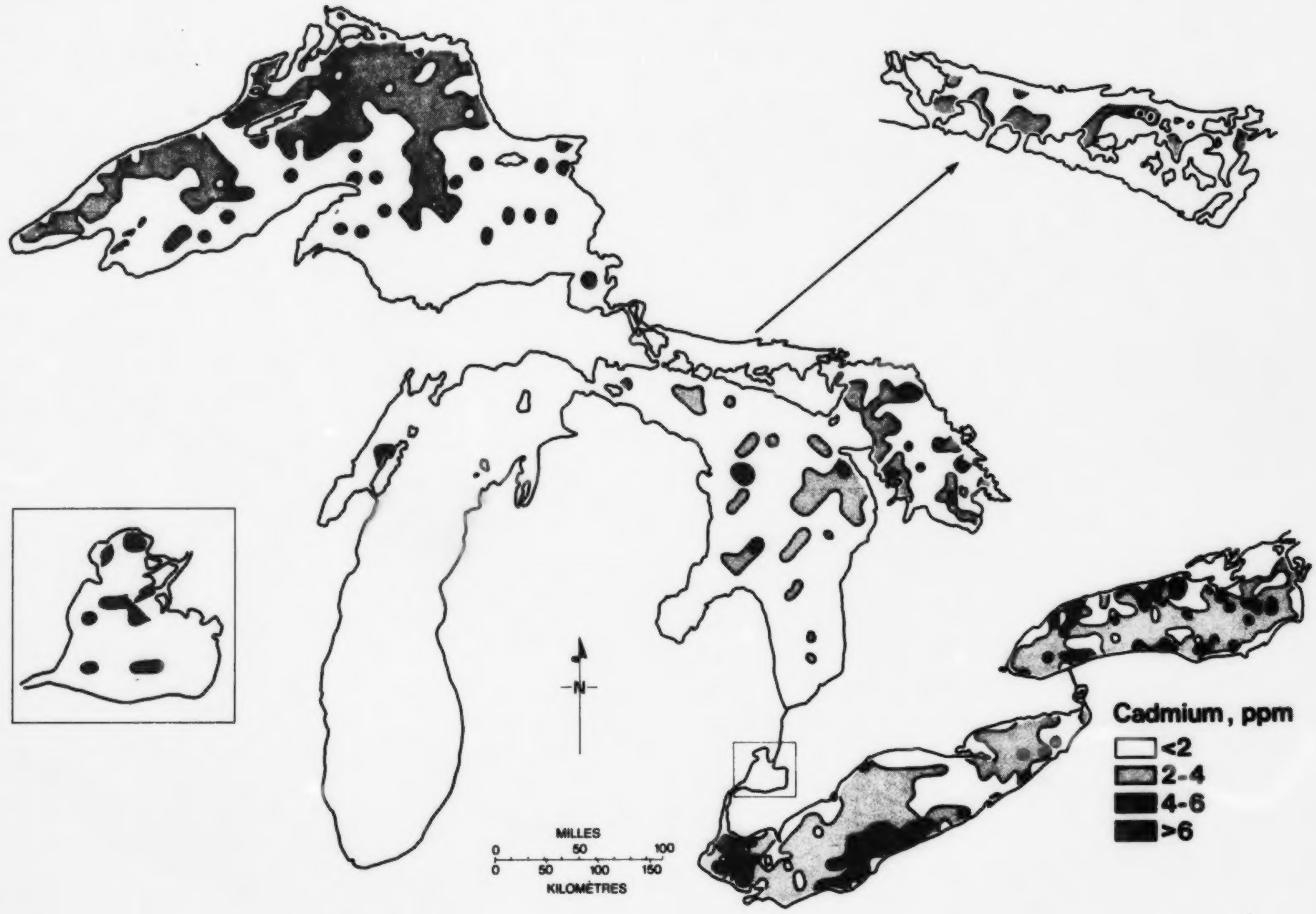

Figure 46. Distribution du cadmium dans les sédiments de fond superficiels de la zone orientale des Grands lacs (d'après Thomas et Mudroch, 1979).

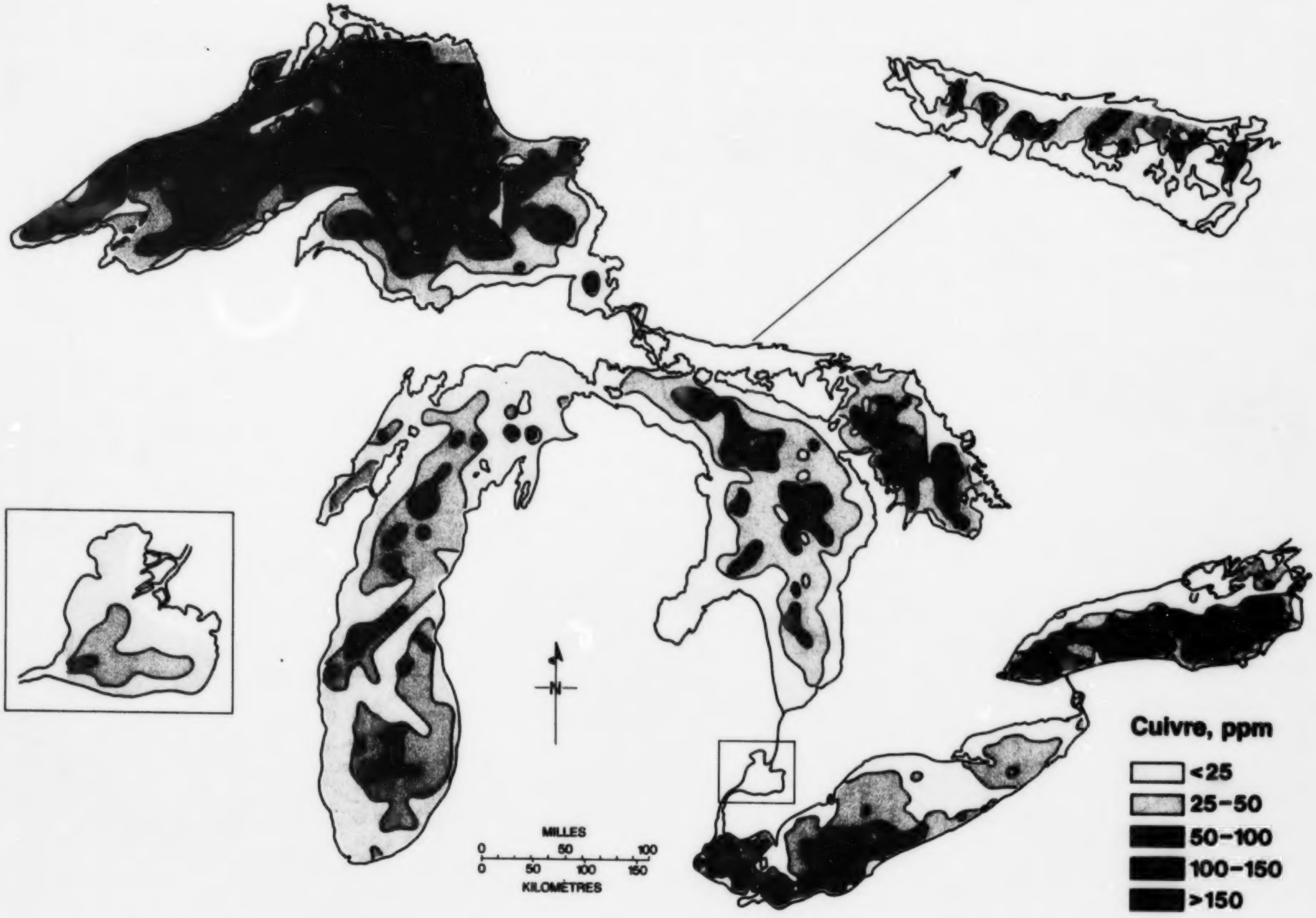

Figure 47. Distribution du cuivre dans les sédiments de fond superficiels de la zone orientale des Grands lacs (d'après Thomas et Mudroch, 1979).

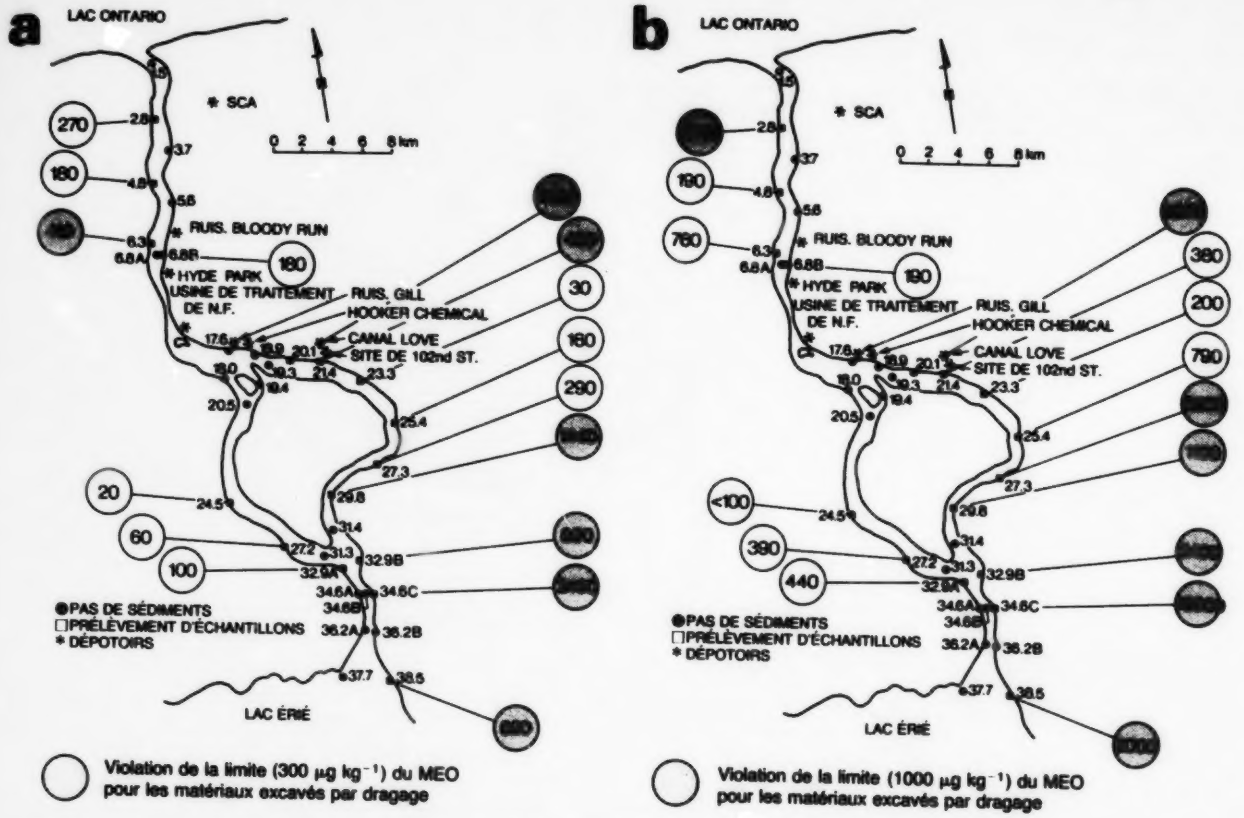

Figure 48. Distribution (a) du mercure total (µg/kg) et (b) du cadmium (extractible par HCl 0.5 N) dans les sédiments de fond superficiels de la rivière Niagara, mai 1981 (d'après Kuntz, 1981).

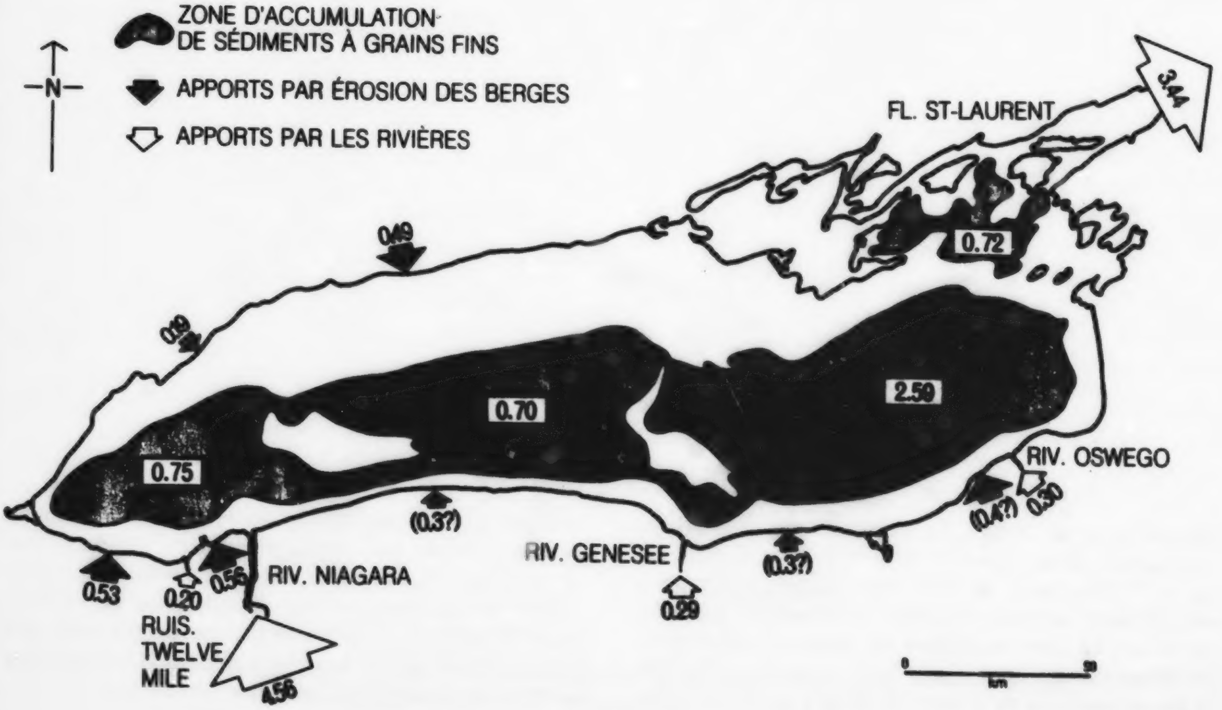

Figure 49. Bassins de sédimentation et dépôts sédimentaires (en 10^6 tonnes/an) dans le lac Ontario.

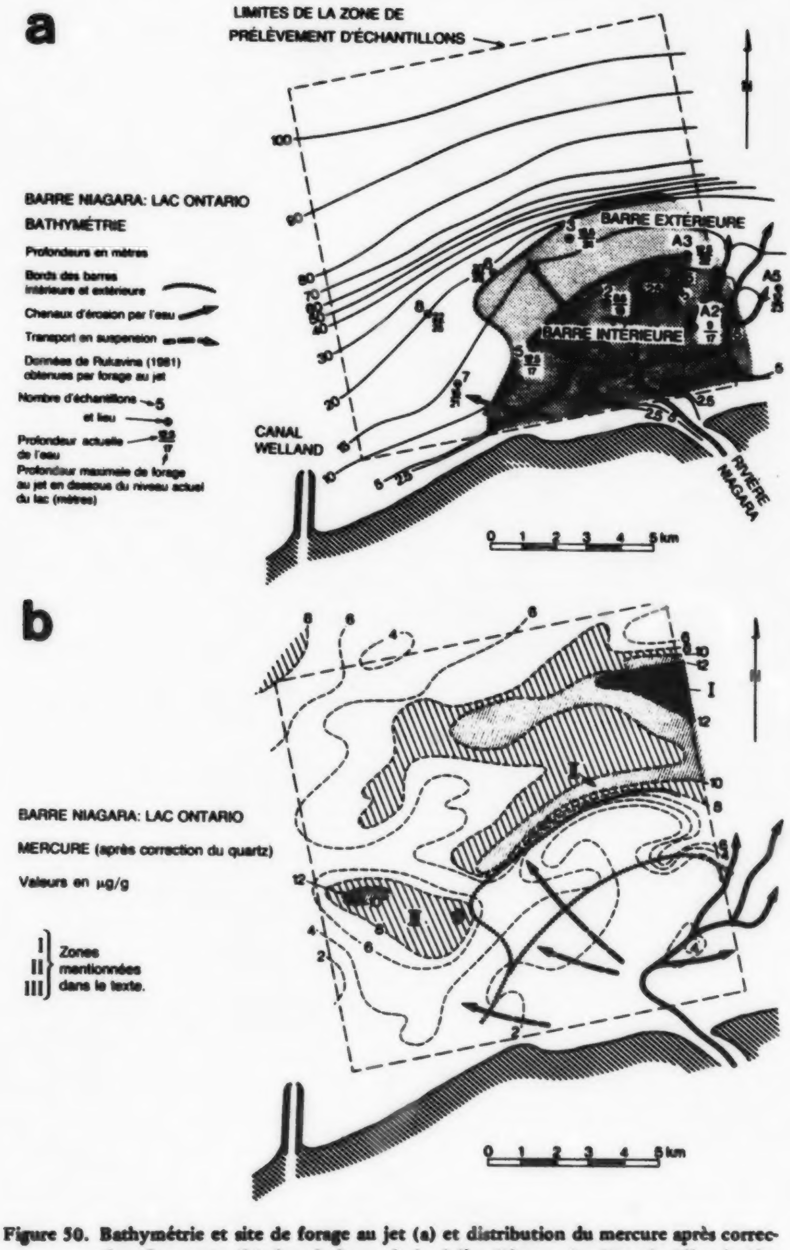

Figure 50. Bathymétrie et site de forage au jet (a) et distribution du mercure après correction du quartz (b) dans la barre de la rivière Niagara, lac Ontario (d'après Sly, 1983b).

circulation du lac Ontario. La plupart du temps, la circulation globale dévie le courant de la rivière vers les rives sud du lac. À l'endroit exact où la rivière Niagara se jette dans le lac Ontario se trouve une zone d'affouillement, profonde de 22 m. La barre de Niagara est située plus au large, à l'extérieur de cette zone (figure 50a). La partie intérieure et la partie extérieure de la barre de Niagara sont formées par sédimentation des particules provenant des rives à l'ouest de la rivière Niagara. Les sédiments de la barre extérieure sont probablement d'origine glaciaire. Le courant principal de la rivière Niagara, sortant à l'est et au nord-est de l'embouchure de la rivière, est défini par des chenaux d'érosion. Des matériaux très fins en suspension peuvent être transportés au-dessus de la barre vers l'ouest-nord-nord-ouest.

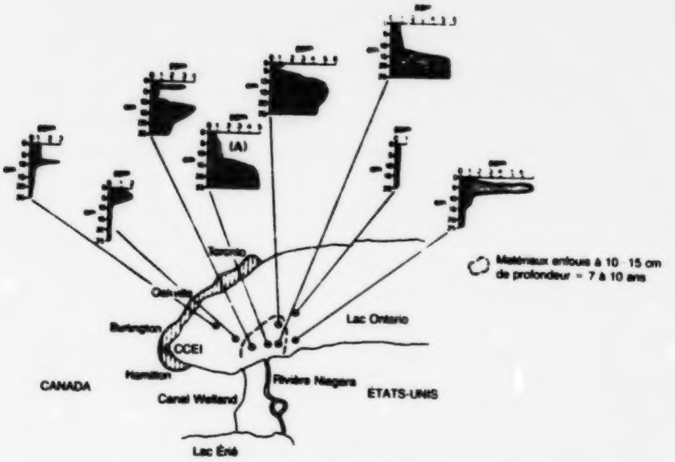

Figure 51. Distribution de mercure dans les carottes de sédiments. La vitesse de sédimentation dans la carotte (A), mesurée par datation au ^{137}Cs, est égale à 1 cm/an (d'après Mudroch, 1983).

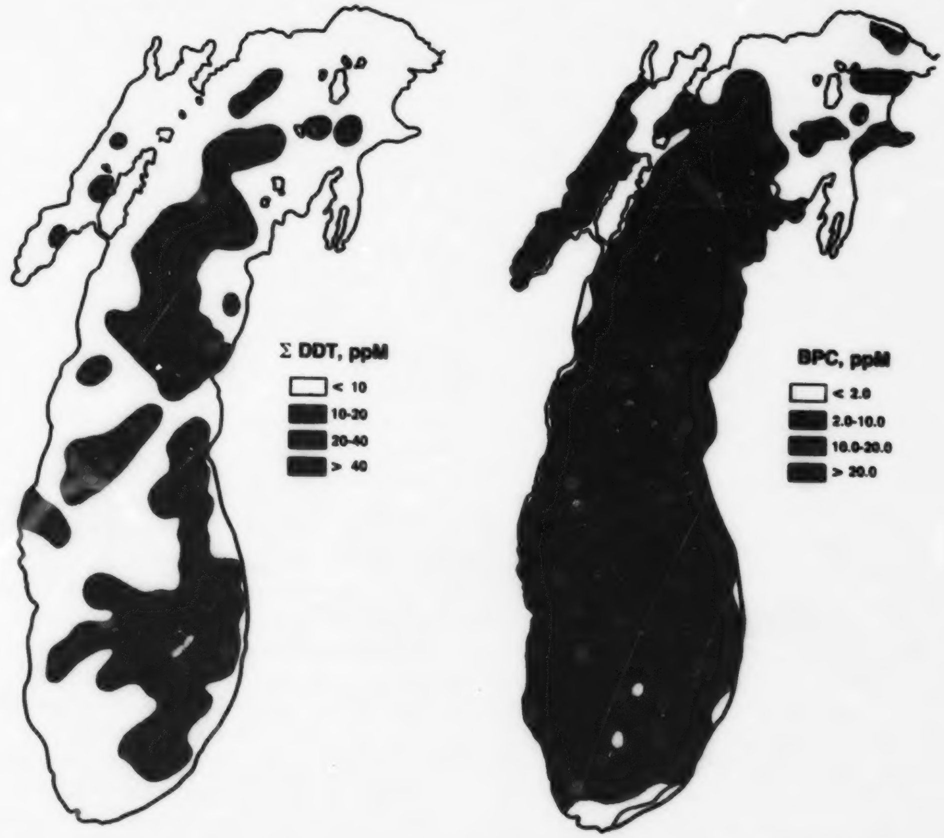

Figure 52. Distribution du DDT total et des BPC dans les sédiments de fond superficiels du lac Michigan (0.3 à 3 cm) (d'après Frank et coll., 1981a).

Les principales zones d'enfouissement toxiques (et les substances chimiques organiques) se trouvent sur le lit même du lac, juste à la bordure extérieure de la barre. À cet endroit se trouve une zone de sédiments de fond à forte teneur en soufre et en substances organiques, qui correspond à la zone de concentration maximale de mercure, après correction du quartz, dans les sédiments de fond superficiels (Sly, 1983b) (figure 50b). Une partie des contaminants associés à des particules se déposent à l'endroit où ils pénètrent dans le lac, dans le cône de la rivière Niagara. La plus grande partie des particules fines en suspension dans le cône sont transportées plus loin dans le lac Ontario et sont déposées sur une vaste superficie. Dans le lac Ontario, la distribution en profondeur de plusieurs

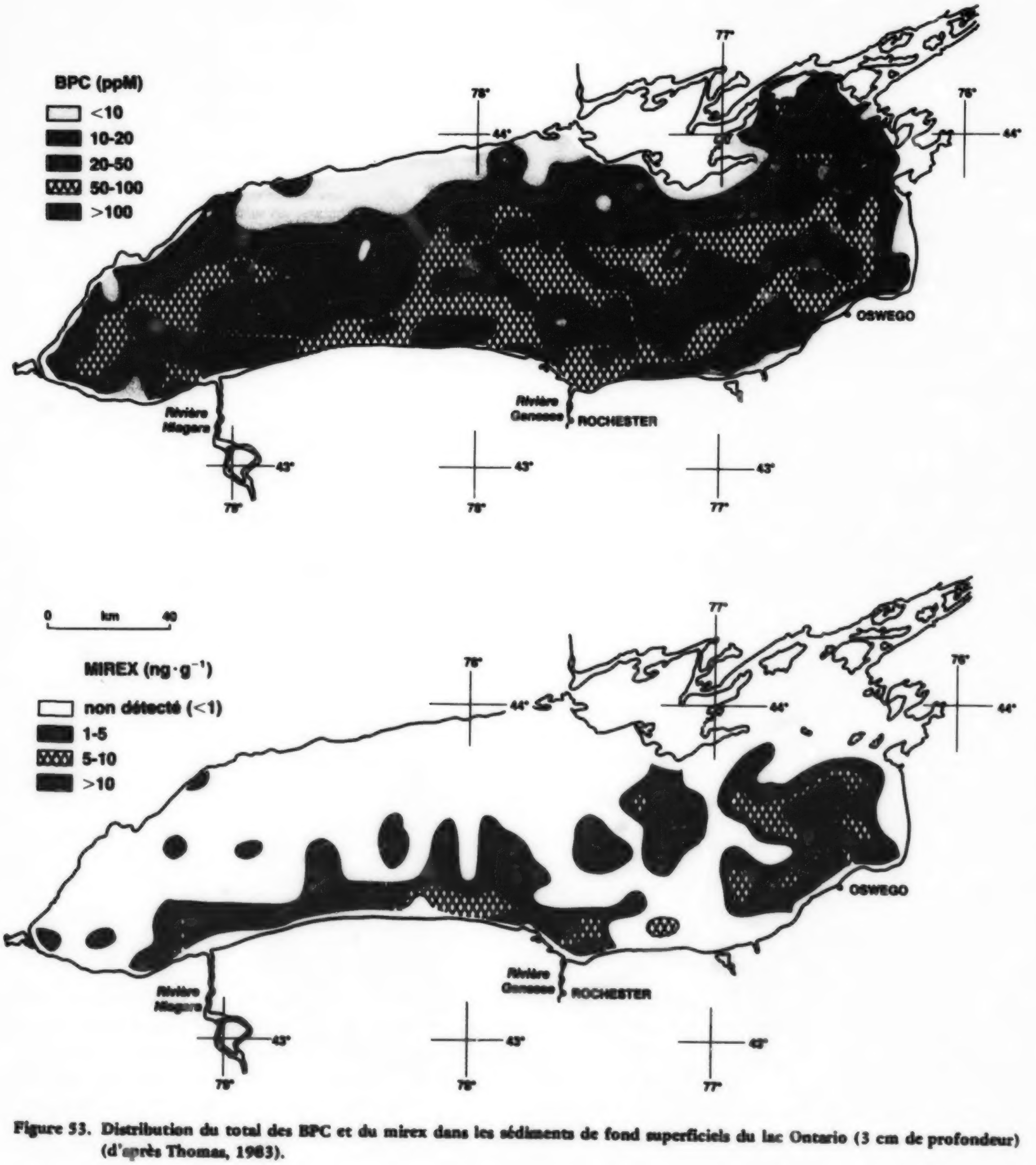

Figure 53. Distribution du total des BPC et du mirex dans les sédiments de fond superficiels du lac Ontario (3 cm de profondeur) (d'après Thomas, 1983).

métaux toxiques (Hg, Pb, Cu, Zn et Cr) dans des carottes de sédiments de fond provenant du bassin ouest du lac Ontario indique que la rivière Niagara est la principale source de ces métaux. Ces carottes ont permis d'enregistrer récemment une diminution considérable de la charge de mercure provenant de la rivière Niagara (figure 51). Dans cette zone de sédimentation rapide, des diminutions ont également été enregistrées pour d'autres métaux. La distribution du mercure indique que cette zone, où la concentration de mercure dans les sédiments superficiels était autrefois maximale, a maintenant des concentrations dans les sédiments superficiels inférieures à celles enregistrées dans les sédiments superficiels situés plus à l'intérieur du lac. Il s'agit-là d'un effet secondaire de la sédimentation qui permet l'assainissement à long terme des lacs pollués par enfouissement des contaminants dans les sédiments de fond. Le fait que les concentrations extrêmes soient rapidement enfouies est en partie compensé par la lenteur de l'enfouissement et par la biodisponibilité continue du contaminant en d'autres sites initialement moins pollués. Les sédiments actuellement les plus contaminés restent dans les profondeurs où il y a mélange des organismes benthiques alors que les concentrations maximales des contaminants plus anciens près de l'enbouchure de la rivière Niagara se trouvent maintenant en dessous de cette profondeur.

SUBSTANCES ORGANIQUES TOXIQUES CONTENUES DANS LES SÉDIMENTS SUPERFICIELS DES GRANDS LACS

La distribution des substances organiques toxiques dans les sédiments superficiels de la zone orientale des Grands lacs a fait l'objet d'études nombreuses et systématiques. Des diagrammes de distribution des contaminants principaux, comme le mirex, les BPC et le DDT ont été publiés pour chacun des cinq Grands lacs. Les résultats montrent que les sédiments de fond de ces lacs, et par extrapolation les sédiments de fond d'autres lacs et réservoirs, sont des puits importants ou sites éventuels d'enfouissement des substances chimiques organiques des écosystèmes aquatiques. Les distributions obtenues nous renseignent sur les zones ou sites de charge maximale et permettent d'analyser les tendances à long terme. L'Institut national de recherches en hydrologie a mis au point une mini-drague Shipek à doubles godets en acier inoxydable pour recueillir les sédiments de fond superficiels, mais toute une gamme de dragues sont disponibles dans le commerce pour les sédiments de fond. Les distributions du BPC total et du DDT total dans les sédiments superficiels du lac Michigan sont indiquées à la figure 52 (Frank et coll., 1981a). La distribution du BPC et du mirex dans le lac Ontario (figure 53) (Thomas, 1983) a été déterminée à partir de la même grille d'échantillonnage de 10 km des sédiments superficiels et à l'aide de la drague Shipek. Le niveau moyen du BPC dans le lac Ontario est de 57 ppM. Le DDT et ses métabolites sont présents à une concentration totale moyenne de 42.8 ppM; les concentrations de BPC dans le lac Ontario peuvent être comparées avec les concentrations supérieures à 20 ppM observées dans des zones limitées du lac Michigan. Thomas (1983) a expliqué comment on a utilisé les sédiments superficiels pour montrer que la rivière Niagara était la source des charges de BPC et de mirex contenus dans le lac Ontario. La trajectoire suivie par les contaminants liés à des particules dans le lac Ontario peut être déterminée à partir des distributions de BPC et de mirex. Les analyses actuelles du TCDD (tétrachlorodibenzoparadioxine) dans quelques échantillons de sédiments semblent également donner la même configuration (figure 54). Les distributions de nombreux produits chimiques organiques dans les sédiments superficiels des Grands lacs ont donné des résultats extrêmement intéressants en ce qui concerne les principales sources d'où proviennent certains produits chimiques organiques toxiques. Par exemple, les distributions de BPC dans les sédiments superficiels permettent facilement de mettre en évidence l'apport de BPC provenant de la baie de Saginaw (Michigan) dans le lac Huron, surtout lorsque les concentrations sont normalisées en fonction de la teneur en quartz (Frank et coll., 1979b) (figure 55). Plus récemment, Kaminsky et coll. (1983) ont utilisé des sédiments superficiels pour faire une première estimation des distributions de CB et de CT (figure 56) dans le lac Ontario. Appliquant la technique consistant à utiliser des produits chimiques organiques uniques pour remonter à leurs sources, ils ont découvert que deux composés chlorofluorés trouvés dans les sédiments du lac Ontario provenaient d'une source située à plus de 100 km sur le cours de la rivière Niagara.

SUBSTANCES ORGANIQUES TOXIQUES DANS LES SÉDIMENTS DE FOND DE LA RIVIÈRE NIAGARA ET DU LAC ONTARIO

On a utilisé les sédiments superficiels de la rivière Niagara pour détecter les zones sources. Par exemple, la distribution de l'HCB (figure 57) montre que les principales sources se trouvent du côté américain de la rivière. Cependant, la concentration maximale de 110 ppM a été observée près de la rive canadienne, en aval des chutes de Niagara et loin de toute source immédiate. Des configurations semblables ont été trouvées pour le mirex et le TeCB. Les concentrations les plus élevées de mirex (890 ppM) et de TeCB (211 ppM) dans les sédiments superficiels ont été observées juste en aval de la principale source probable de ces composés. La distribution des concentrations de BPC (figure 57) et de DCB est plus proche de celles indiquées plus haut pour les métaux toxiques, car les sources principales étaient détectées dans le cours supérieur de la rivière

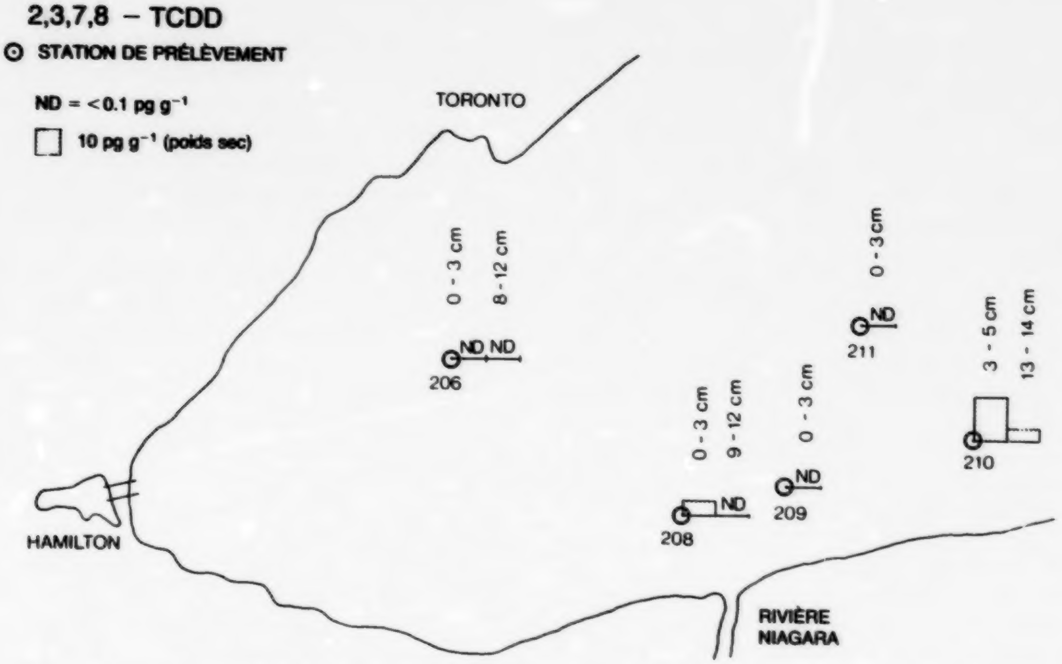

Figure 54. Distribution des TCDD dans les carottes de sédiments de fond du lac Ontario (d'après Onuska et coll., 1983).

Figure 55. Distribution des BPC après correction du quartz dans les sédiments de fond superficiels du lac Huron, baie Georgienne et North Channel (0 à 3 cm) (d'après Frank et coll., 1979b).

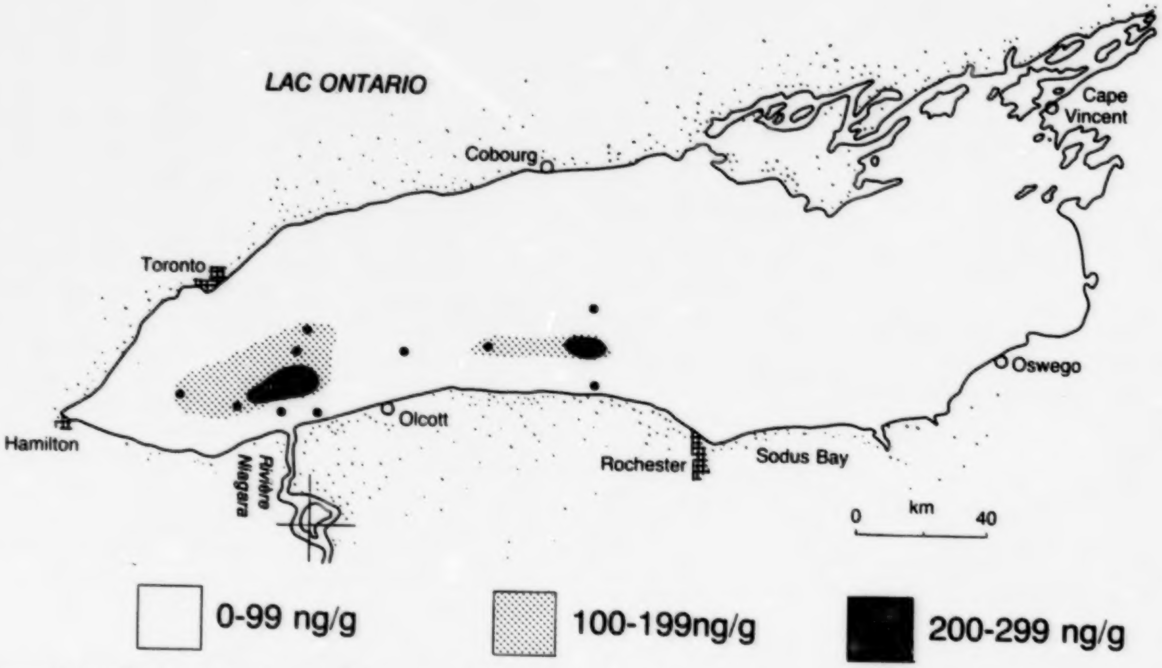

Figure 56. Distribution des benzènes et toluènes chlorés dans les sédiments de fond du lac Ontario. Les concentrations sont exprimées en nanogrammes de composés organiques chlorés par gramme de sédiments (poids sec) (d'après Kaminsky et coll., 1983).

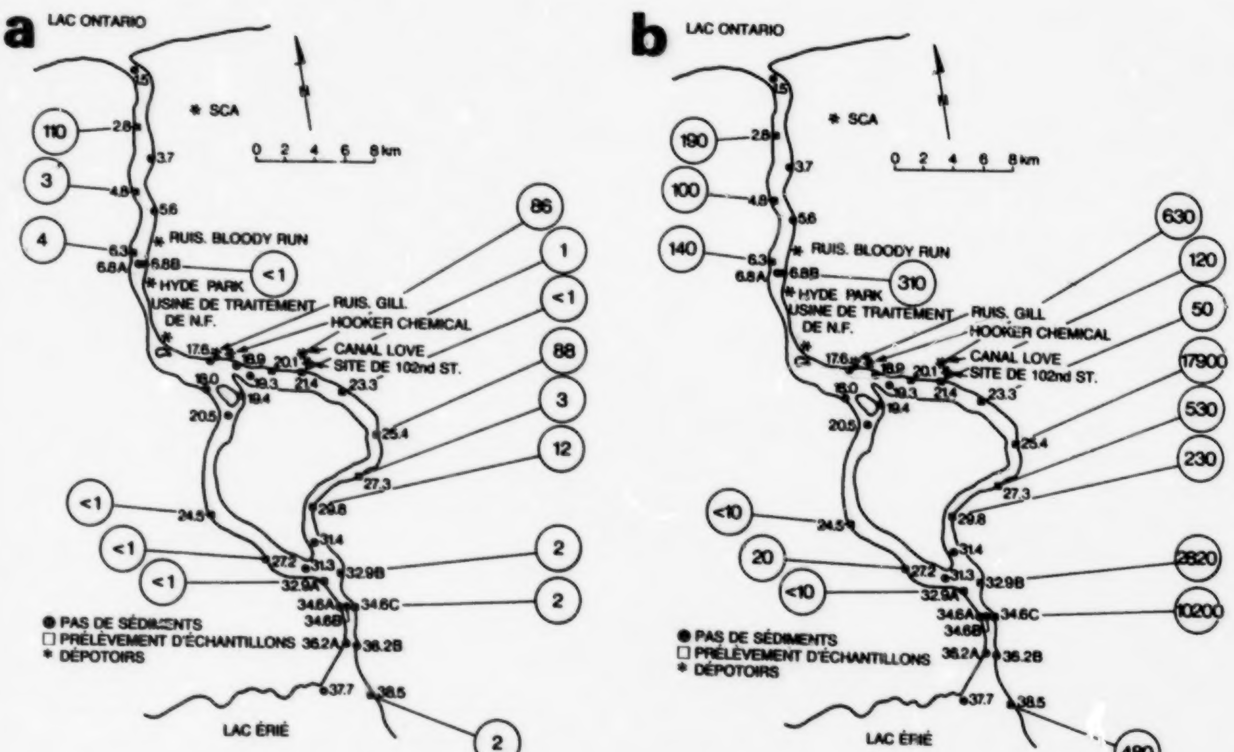

Figure 57. Distribution de l'hexachlorobenzène (a) et du BPC total (b) (µg/kg) dans les sédiments de fond de la rivière Niagara, mai 1981 (d'après Kuntz, 1984).

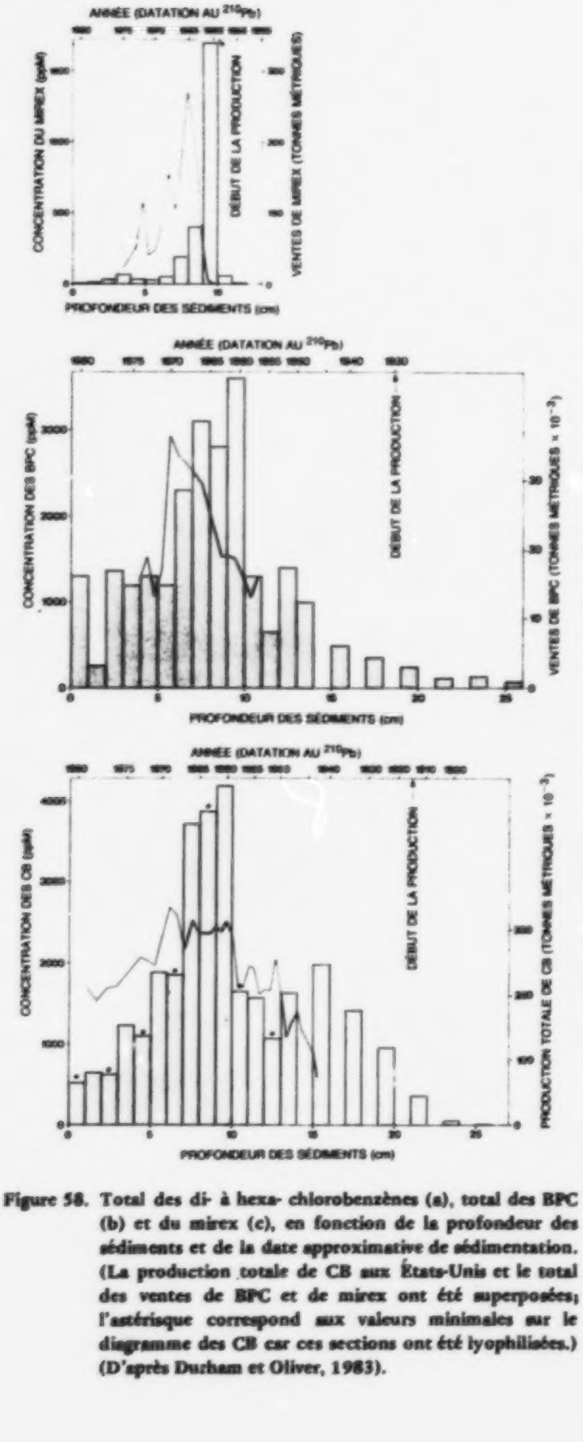

Figure 58. Total des di- à hexa- chlorobenzènes (a), total des BPC (b) et du mirex (c), en fonction de la profondeur des sédiments et de la date approximative de sédimentation. (La production totale de CB aux États-Unis et le total des ventes de BPC et de mirex ont été superposées; l'astérisque correspond aux valeurs minimales sur le diagramme des CB car ces sections ont été lyophilisées.) (D'après Durham et Oliver, 1983).

Niagara, du côté des États-Unis. La concentration maximale de BPC dans les sédiments de fond est de 17,9 ppm. La distribution du DCB montre que le lac Érié déverse une quantité importante de ce produit mais que s'y ajoutent les charges provenant des sources américaines situées en amont des chutes de Niagara. Il faut noter que l'apport principal de produits chimiques provient de l'usine de traitement des eaux de Niagara Falls (NFWSTP), située juste en aval des chutes, mais que le débit élevé et la turbulence dans les gorges de Niagara empêchent toute sédimentation dans cette partie de la rivière. Lorsque les contaminants transportés par la rivière Niagara pénètrent dans le lac Ontario, la plupart des particules et leur charge chimique associée se déposent près de l'embouchure de la rivière. Seules les particules les plus petites et les substances en solution pénètrent davantage dans le lac où elles interagissent avec les processus de circulation et les particules du lac provenant d'autres sources, comme l'érosion des berges ou résultant d'une production primaire. Les composés hydrophobes/lipophiles continuent à être répartis entre ces phases particulaires qui vont continuer à se déposer dans toutes les parties du lac.

On a analysé des carottes de sédiments provenant du lac Ontario pour déterminer la variation dans le temps des apports de produits chimiques organiques dans le lac et pour trouver la vitesse à laquelle ces produits chimiques sont enfouis. Des carottes de sédiments provenant du bassin de Niagara dans le lac Ontario (Durham et Oliver, 1983) prélevées près de la barre de Niagara, où la sédimentation est rapide, ont donné des distributions en profondeur pour le total des chlorobenzènes qui correspondent aux chiffres de production des États-Unis (figure 58). Les concentrations maximales de CB se situent à des profondeurs qui correspondent à celles du début des années 1960. La même configuration est obtenue pour les BPC (figure 58). Des sédiments superficiels récents prélevés juste après la barre de Niagara ont des concentrations nettement plus faibles qu'il y a quelques années. Le mirex (figure 58) fournit un excellent exemple de sédimentation et d'enfouissement rapide d'un composé hydrophobe (fortement insoluble) dans les sites où la sédimentation est rapide après l'élimination des sources locales de contamination. Le seul producteur de mirex est une compagnie située sur la rivière Niagara. Les concentrations faibles actuellement observées dans les sédiments superficiels sont analogues à celles que l'on mesure parfois dans des particules en suspension recueillies à Niagara-on-the-Lake.

Conclusions

Les résultats présentés permettent de tirer plusieurs conclusions :

1. La phase définie opérationnellement comme «solution» est le milieu de transport le plus important pour les métaux toxiques et les substances organiques toxiques dans les grands cours d'eau où les charges de particules en suspension sont faibles.

2. Les produits chimiques organiques, même les plus hydrophobes, sont principalement transportés dans la phase définie opérationnellement comme phase «aqueuse», sauf lorsque la charge de particules en suspension est très élevée et a une forte teneur en substances organiques.

3. Les particules en suspension sont un moyen de transport important pour les métaux toxiques et les substances organiques. On doit toujours en tenir compte dans les modèles sur le transport et le sort des contaminants, surtout dans le cas de cours d'eau où les charges de particules en suspension sont élevées et durant les périodes de débit de pointe.

4. Les particules en suspension ayant de fortes concentrations de contaminants toxiques, elles constituent un excellent moyen de détection des sources de métaux toxiques et de substances organiques toxiques et permettent d'analyser régulièrement les variations de charges et de contaminants toxiques.

5. En général, 30 % ou moins des métaux toxiques couramment transportés par les particules en suspension et présents dans les sédiments de fond sont potentiellement biodisponibles. Cette proportion peut toutefois varier considérablement selon les métaux et selon les sites limnologiques. La plus grande partie de la charge de métaux toxiques associés à des particules est sous forme de minéraux ou de substances organiques très résistantes.

6. La charge de produits chimiques organiques toxiques sur les particules en suspension et les sédiments de fond se trouve principalement dans cette phase, par exclusion d'eau ou par bioaccumulation; par conséquent, dans certaines conditions, presque toute la charge de substances chimiques organiques toxiques associées à des sédiments peut devenir biodisponible.

7. Les sédiments de fond sont des puits importants pour l'enfouissement des métaux toxiques et des substances organiques et leur élimination éventuelle du recyclage limnologique interne et de la chaîne alimentaire biologique.

8. Un important progrès opérationnel a été réalisé avec l'utilisation sur le terrain des centrifugeuses à grande vitesse pour éliminer les particules en suspension afin de les analyser, ainsi qu'avec la mise au point de l'extracteur en phase aqueuse liquide-liquide. Certaines des particules éliminées par centrifugeuse sont de nature biotique et la centrifugeuse doit donc être utilisée avec prudence pour éviter de broyer la biote, ce qui ferait pénétrer des fluides organiques dans la phase aqueuse opérationnelle, ou pour éviter de briser les agrégats naturels. De tels procédés risqueraient de fausser les concentrations chimiques et de fausser les calculs des coefficients de partage particule/phase aqueuse.

Méthode de recherche

Les données présentées montrent que des progrès considérables ont été réalisés pour mieux cerner le rôle des particules dans le transport et l'enfouissement des produits chimiques toxiques. La méthode de recherche qui suit vise à combler certaines lacunes, en particulier aux interfaces complexes entre compartiments aquatiques :

1. Lorsqu'on recueille des particules en suspension et qu'on en fait l'analyse organique pour déterminer les contaminants qu'elles contiennent, la quantité de solides en suspension doit être mesurée en même temps que la teneur en carbone organique, ceci pour faire une meilleure estimation des valeurs de K_{OC} et prédire de manière plus exacte les concentrations en phase aqueuse.

2. Aux sites pollués, les variations spatiales et temporelles des concentrations de particules en suspension doivent être déterminées, par exemple pour les couches néphéloïdes dans les Grands lacs.

3. Les taux de sédimentation et de resuspension des particules doivent être mesurés aux sites pollués.

4. Les courants de particules dans les rivières polluées doivent être mesurés, surtout au cours de certains phénomènes comme les tempêtes ou la fonte des neiges.

5. Il est nécessaire d'améliorer la quantification des aires, des caractéristiques morphologiques et superficielles des particules pour mieux cerner les processus de sorption qui influencent la biodisponibilité des contaminants.

6. Il est nécessaire de préciser les caractéristiques de la fraction colloïdale de la phase «aqueuse» en ce qui concerne son rôle dans le transport des contaminants et dans la sédimentation.

7. Les taux de décomposition et les taux de transfert biologiques doivent être mesurés dans des écosystèmes aquatiques pollués et non pollués ayant des caractéristiques limnologiques différentes. On peut citer comme exemple les lacs eutrophiques par rapport aux lacs oligotrophiques. Ceci permet de mieux cerner le rôle des interactions substances nutritives (niveau trophique)/contaminants dans le devenir des contaminants et dans la bioaccumulation.

8. Il est nécessaire de mieux quantifier les taux de transfert des contaminants toxiques qui pénètrent et qui sortent des sédiments de fond.

9. Il est nécessaire de quantifier les transformations diagénétiques, comme la méthylation ou la complexation dans les sédiments de fond, et leurs effets sur la biodisponibilité des métaux toxiques et des produits chimiques organiques toxiques.

10. Il faut poursuivre les essais au laboratoire portant sur les processus critiques comme la sorption, la photolyse, l'hydrolyse et la décomposition, mais les hypothèses émises à partir de ces essais doivent être vérifiées plus souvent sur divers sites ayant des caractéristiques limnologiques différentes. Ces comparaisons entre les résultats sur le terrain et les résultats au laboratoire doivent être faites pour une gamme de produits chimiques organiques comprenant des produits pratiquement insolubles, modérément solubles et très solubles.

Depuis plusieurs décennies, les recherches en limnologie ont essentiellement porté sur l'eutrophisation, qui est un phénomène faisant intervenir au plus deux contaminants (le phosphore et l'azote). Cette question, très étudiée au début des années 1970, a été remplacée par les pluies acides, problème numéro un de la fin des années 1970, au moins en Amérique du Nord. Les précipitations acides font intervenir quatre contaminants (hydrogène, soufre, azote et aluminium). Les produits chimiques toxiques sont en train de devenir rapidement le problème environnemental numéro un des années 1980 à l'échelle mondiale. La solution du problème posé par les produits chimiques toxiques est plus complexe que pour les questions soulevées auparavant. Des théories et des hypothèses doivent être établies et vérifiées pour définir le sort dans les écosystèmes aquatiques

de milliers de composés chimiques organiques toxiques, nouveaux ou existants, ainsi que celui de plusieurs composés toxiques organométalliques et des nombreux métaux toxiques et radionuclides. Ces hypothèses doivent également faire intervenir des connaissances étendues des processus limnologiques fondamentaux qui contrôlent le transport et le sort des particules dans les écosystèmes aquatiques.

Table des matières

Page

PARTIE II. BIODISPONIBILITÉ, RECYCLAGE ET BIOACCUMULATION

RÉSUMÉ 83

ABSTRACT 83

1. INTRODUCTION 85

2. APERÇU DES APPROCHES UTILISÉES POUR ÉVALUER LA BIODISPONIBILITÉ DES CONTAMINANTS ET LES FACTEURS INFLUENÇANT LE RECYCLAGE DES CONTAMINANTS 87

3. ESTIMATIONS BIOLOGIQUES DE LA BIODISPONIBILITÉ DES CONTAMINANTS 93

4. RECYCLAGE BIOLOGIQUE DES CONTAMINANTS ASSOCIÉS À DES PARTICULES 100

5. RECYCLAGE PHYSIQUE DES CONTAMINANTS ASSOCIÉS À DES PARTICULES 105

6. BIOACCUMULATION : UN INDICATEUR DE LA BIODISPONIBILITÉ DES CONTAMINANTS ASSOCIÉS À DES PARTICULES 114

7. RÔLE DES PARTICULES DANS LES MESURES ANTIPOLLUTION POUR LES ÉCOSYSTÈMES AQUATIQUES 128

8. CONCLUSIONS 130

9. MÉTHODE DE RECHERCHE 131

RÉFÉRENCES 134

Tableaux

1. Concentrations de contaminants organochlorés dans le benthos, les sédiments superficiels et les poissons provenant de sites dans le lac Ontario près de l'embouchure de la rivière Niagara et d'un site de référence dans le bassin ouest 101
2. Concentrations des BPC et des contaminants organochlorés dans les amphipodes (*Pontoporeia affinis*) provenant des lacs Érié et Ontario 103
3. Niveaux de chlorophénols dans les sangsues et l'eau provenant de deux sites du ruisseau Canagagigue 104
4. Concentration de produits chimiques organiques dans certains sédiments en suspension, en fonction de la profondeur 113
5. Contribution (%) des contaminants provenant de la resuspension des sédiments de fond 113

Tableaux (suite)

Page

6. Concentrations de contaminants organochlorés dans les particules en suspension (réparties selon la taille) et dans l'eau non filtrée de la rivière Niagara à Niagara-on-the-Lake (NOTL) et Fort Érié 117
7. Comparaison des concentrations moyennes pour les insecticides organochlorés et les BPC dans les biotes du lac Ontario et du lac Érié 118
8. Résumé et intervalle des concentrations de contaminants organiques dans différents milieux du lac Ontario 120
9. Taille moyenne et concentration de contaminants pour les organismes des bassins est et ouest du lac Ontario 122
10. Concentrations du mirex dans les poissons du lac Ontario 123
11. Isomères du chlorobenzène dans de jeunes queues à tache noire (poissons de l'année) 125
12. Niveaux moyens de contaminants sélectionnés dans les oeufs de mouette provenant de la rivière Niagara et de colonies pilotes avoisinantes 125
13. Accumulation de ^{14}C-1,3,6,8-TCDD et de ^{14}C-OCDD par divers insectes aquatiques après 96 heures d'exposition à l'eau et aux sédiments. 126
14. Résidus de dibenzo-p-dioxine dans divers échantillons provenant des lacs Michigan, Érié, Supérieur, Ontario et Huron 127

Illustrations

Figure 1. Domaines de recherches portant sur la biodisponibilité des contaminants associés à des particules 86
Figure 2. Profils sur la profondeur, pour diverses formes chimiques du zinc, du cadmium et du plomb dans une carotte de sédiments provenant du lac Hovvatn, en Norvège. 89
Figure 3. Biodisponibilité des formes métalliques 90
Figure 4. Concentrations des métaux dans des *Macoma balthica* exposées aux mêmes concentrations de métaux dans les eaux superficielles (Eastern Scheldt, Pays-Bas) mais à concentrations différentes dans les sédiments 93
Figure 5. Concentrations d'Aroclor 1254 dans les *Nereis virens* exposés pendant 32 jours à des sédiments sableux contenant 0.17 µg de BPC par gramme de sédiments (poids sec) 94
Figure 6. Teneur en BPC de palourdes exposées à des sédiments contenant 9.8 ppm de BPC 94
Figure 7. Résidus de Kepone dans les huîtres et vers des pêcheurs après 28 jours d'exposition à des sédiments ayant fixé du Kepone. 95
Figure 8. Accumulation par le *Nereis diversicolor* de BPC provenant de sédiments dopés à 0.65 ppm, 9.3 ppm et 80 ppm en poids sec 95
Figure 9. Absorption des BPC (Cl_2 à Cl_5) par le *Cerastoderma edule* 96
Figure 10. Bioconcentration dans les vers oligochètes en fonction du coefficient chimique de partage octanol-eau (K_{OW}) 97
Figure 11. Concentrations des PAH dans les amphipodes (*Pontoporeia*), les sédiments de fond du lac et les eaux de porosité à des sites de profondeur progressive dans le sud-est du lac Michigan. 97

Illustrations (suite)

Page

Figure 12. Concentrations individuelles des PAH dans les sédiments de fond du lac, les vers et les moucherons, dans le bassin ouest du lac Érié, à 1 km, 5 km et 10 km de la centrale hydro-électrique Edison Monroe à Detroit (sud-est du Michigan) 98
Figure 13. Schéma du tunnel d'un *Arenicola marina* 100
Figure 14. Concentrations de BPC dans les oligochètes et les amphipodes, en fonction des concentrations de BPC dans les sédiments superficiels correspondants, pour cinq sites de prélèvement dans le lac Ontario en juillet 1981. 102
Figure 15. Voies par lesquelles s'effectue la bioabsorption des contaminants particulaires dans l'eau douce. 103
Figure 16. Concentration de BPC en fonction du débit, fleuve Hudson à Schuylerville. 105
Figure 17. Données sur les charges de mercure méthylique et le débit pendant le dégel du printemps 1979, rivière Wabigoon à l'entrée du lac Clay 106
Figure 18. Distributions de Hg total et de CH_3Hg dans des carottes de sédiments prélevées juste en aval de Dryden 106
Figure 19. Données sur la température et les concentrations de mercure total à l'entrée du lac Clay à Quibell, mars 1979 à février 1981. 107
Figure 20. Concentrations de mercure méthylique, à l'embouchure de la rivière Wabigoon dans le lac Clay, mars 1978 et novembre 1980 107
Figure 21. Relation entre le mercure méthylique et le mercure total, en des sites sélectionnés du réseau de la rivière Wabigoon 108
Figure 22. Concentrations de mercure méthylique, bassin ouest du lac Clay, à 1 m au-dessus du fond, juin 1978 à juin 1980. 109
Figure 23. Moyenne, écart-type et intervalle de la concentration de mercure dans les muscles abdominaux d'écrevisses de plus de 65 mm de long, lac Clay, 1970 à 1981 109
Figure 24. Concentration du mercure dans des brochets de 60 cm provenant de trois lacs du réseau Wabigoon/English/Winnipeg, 1971 à 1982 109
Figure 25. Relation entre les concentrations de mercure total dans certaines biotes et les concentrations dans les sédiments superficiels, réseau Wabigoon/English, 1979 à 1981 110
Figure 26. Profils verticaux du pourcentage de transmission et de la concentration du seston 111
Figure 27. Épaisseur de la couche néphéloïde, 10 au 14 août 1981 111
Figure 28. Modèle de trappe à sédiments et disposition des trappes sous les bouées. 112
Figure 29. Lac Ontario : température (°C) à 20 m de profondeur, 7 au 11 septembre 1976 112
Figure 30. Chaîne alimentaire dans les eaux profondes du lac Ontario 115
Figure 31. Lipophilie et bioaccumulation 116
Figure 32. Concentrations de DDT en fonction de la taille des organismes. 116
Figure 33. Courbe logarithmique donnant le rapport entre la concentration dans les sédiments et la concentration dans l'eau de la rivière Niagara (moyenne de 13 échantillons) pour les composés étudiés, en fonction du coefficient de partage octanol-eau correspondant. 118
Figure 34. Voies par lesquelles s'effectuent la bioaccumulation et la décomposition 119

Illustrations (suite)

Page

Figure 35. Comparaison des quantités moyennes de contaminants transportées par les saumons coho âgés de 3 ans ou plus (*Onchorhynchus kisutch*) dans le lac Érié et le lac Ontario 122

Figure 36. Concentrations de contaminants organiques dans les queues à tache noire de la rivière Niagara 123

Figure 37. Valeurs moyennes des résidus de ΣDDT, BPC, mirex et dioxine (2,3,7,8-TCDD) dans de jeunes queues à tache noire (poissons de l'année) de la rivière Niagara 123

Figure 38. Variations des résidus de BPC et de ΣDDT observés dans de jeunes queues à tache noire (poissons de l'année) à Niagara-on-the-Lake. . . . 124

Figure 39. Concentrations résiduelles moyennes de mirex dans de jeunes queues à tache noire (poissons de l'année) de la rivière Niagara. 125

Figure 40. Inhibition du zooplancton et de l'écrevisse, bioaccumulation du mercure 203 (Hg) et de sélénium 75 (Se) par addition de sédiments riches en matières inorganiques dans une enceinte 128

Résumé

Parmi les produits chimiques organiques et organométalliques les plus toxiques, plusieurs sont fortement répartis dans et sur des particules en suspension de composition biotique et abiotique et peuvent être rapidement éliminés des écosystèmes aquatiques, ou enfouis dans ces écosystèmes. On continue néanmoins à trouver, aux niveaux trophiques les plus élevés, des produits chimiques organiques parmi les plus hydrophobes comme le DDT, les BPC, le mirex et le Kepone. Un exemple plus récent est la dioxine 2,3,7,8-TCDD extrêmement toxique. Initialement, les écosystèmes aquatiques retrouvent rapidement leur équilibre lorsque les principales sources locales de contaminants ont été supprimées, mais la diminution des concentrations de contaminants dans la biote devient alors plus lente et peut parfois sembler se stabiliser à court terme, sur plusieurs années. La raison est en partie liée au recyclage interne et à la biodisponibilité continue de produits chimiques persistants associés à des particules. La perturbation physique et biologique des sédiments de fond contaminés est un processus critique dans les rivières et les lacs. Dans les rivières, et même dans les lacs de grande superficie, comme les Grands lacs, la resuspension physique réintroduit des particules contaminées dans la colonne d'eau. La perturbation biologique (bioturbation) entraîne : 1) une absorption biologique directe des produits chimiques par les organismes benthiques; 2) une libération directe de produits chimiques dans les eaux surjacentes; 3) la remise en mouvement des sédiments superficiels, qui prolonge le temps nécessaire pour enfouir les contaminants. Les deux principales méthodes directes d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants associés à des particules sont décrites ici; il s'agit de l'extraction chimique et de l'absorption biologique ou analyses biologiques.

Les processus susmentionnés interviennent dans l'assainissement de deux écosystèmes aquatiques pollués au Canada : 1) le réseau des rivières English-Wabigoon pour les substances organométalliques et 2) le réseau rivière Niagara-lac Ontario pour les produits chimiques organiques. Les études multidisciplinaires effectuées sur ces deux sites sont analysées ici afin de dégager les points essentiels concernant l'assainissement des écosystèmes pollués en général. L'accumulation de produits chimiques toxiques fortement répartis sur des particules par des organismes tels que les poissons prédateurs et les oiseaux qui se nourrissent de poissons au sommet de la chaîne alimentaire aquatique est une preuve de la biodisponibilité des contaminants associés à des particules. Cette relation est appliquée à l'écosystème du réseau rivière Niagara-lac Ontario.

Abstract

Many of the more toxic organometallics and organic chemicals are strongly partitioned into and onto suspended particulates of abiotic and biotic composition and may be rapidly removed from, and buried in, aquatic ecosystems. Nevertheless, even the most hydrophobic organic chemicals such as DDT, PCBs, mirex and Kepone continue to be found at the highest aquatic trophic levels. A more recent example is the extremely toxic dioxin 2,3,7,8-TCDD. Initially, aquatic ecosystems recover rapidly once major point sources of contaminants are removed, but declines in contaminant concentrations in biota then become slower and over the short term, several years, may almost appear to have levelled off. Part of the reason is internal recycling and continued bioavailability of persistent chemicals associated with particulate matter. Physical and biological disturbance of contaminated bottom sediments is a critical process in rivers and lakes. In rivers, and even in large lakes such as the Great Lakes, physical resuspension re-introduces contaminated particulates into the water column. Biological disturbance (bioturbation) results in (1) direct biological uptake of chemicals by benthic organisms; (2) direct release of chemicals to the overlying water; and (3) reworking of surficial sediments such that the time required to bury contaminants is prolonged. The two main direct methods of assessing bioavailability of particulate-associated contaminants are described: chemical extraction and biological uptake or bioassays.

The processes above are involved in the recovery of two polluted aquatic ecosystems in Canada: (1) the English-Wabigoon River system for organometallics and (2) the Niagara River-Lake Ontario system for organic chemicals. The multi- and interdisciplinary studies conducted at these sites are reviewed to make key points concerning the process of recovery of polluted ecosystems in general. Accumulation of highly particulate partitioned toxic chemicals by organisms such as predator fish and fish-eating birds at the top of aquatic food webs is evidence of bioavailability of particulate-associated contaminants. The Niagara River-Lake Ontario ecosystem is the example used to discuss this relationship.

Introduction

On ne peut parler de question environnementale que si : 1) un produit chimique toxique est mesuré dans l'environnement, en supposant que l'on dispose d'une méthode dont les limites de détection sont appropriées; et 2) il y a exposition des organismes. Une autre manière de décrire ce même problème consiste à s'intéresser principalement aux produits chimiques. Lorsqu'un produit chimique n'est pas persistant, des processus biologiques ou photochimiques peuvent le décomposer en produits inoffensifs. Par contre, lorsqu'un composé est persistant, il peut donner lieu à une bioconcentration dans l'eau ou à une bioaccumulation par la chaîne alimentaire. On ne peut mesurer un produit chimique toxique dans un milieu environnemental, sauf s'il est quelque peu persistant. Des composés, même relativement non persistants, peuvent donner lieu à une bioaccumulation dans les écosystèmes aquatiques avant de se dégrader et peuvent former des sous-produits *in vivo*. Lorsqu'on examine tous ces aspects qui sont de plus en plus liés entre eux dans les questions relatives aux produits chimiques toxiques, on voit qu'à long terme, les produits chimiques critiques sont ceux qui ont la propriété d'être disponibles. Dans les écosystèmes aquatiques, les produits chimiques ou éléments sont présents dans un milieu non biotique, l'eau ou des particules, sous une forme qui leur permet de passer dans la chaîne alimentaire et d'être ainsi consommés par l'homme. En résumé, l'homme et les organismes supérieurs ne peuvent être sérieusement exposés à un produit chimique que s'il est persistant et s'il donne lieu à une bioconcentration et à une bioaccumulation, c'est-à-dire s'il est biodisponible. La biodisponibilité est donc le facteur essentiel dans l'étude des produits chimiques toxiques.

Les produits chimiques organiques très persistants sont souvent extrêmement hydrophobes et donnent lieu à une forte adsorption sur les particules. On les considère, souvent à tort, comme ayant été éliminés de la chaîne alimentaire biologique par enfouissement dans les sédiments, surtout dans les lacs de grande superficie. Il faut noter que pour de nombreux produits chimiques, comme le mirex dans le lac Ontario, cette hypothèse n'est qu'en partie correcte car le mirex, qui est presque exclusivement présent dans les sédiments de fond, est encore biodisponible et subit encore une bioaccumulation par la biote du lac. Qu'ils soient persistants ou non, hydrophiles ou extrêmement hydrophobes, les produits chimiques organiques toxiques méritent tous notre attention car ils sont tous biodisponibles selon un processus ou l'autre. La biodisponibilité est donc une question essentielle dans la prédiction du sort d'un nouveau produit chimique rejeté dans un écosystème aquatique. Il devient essentiel de savoir pourquoi, et pour combien de temps, certains produits chimiques sont biodisponibles. Les réponses à ces questions sont en partie liées aux propriétés du produit chimique lui-même mais également aux processus limnologiques intervenant dans des écosystèmes aquatiques bien déterminés.

Par définition, la présence d'un élément ou d'un produit chimique dans les tissus d'organismes vivants signifie que ce produit était biodisponible. La biodisponibilité peut être fortement influencée, sans être forcément contrôlée, par la forme (ou la spéciation) d'un élément ou d'un composé dans le milieu aquatique. La spéciation a une importance essentielle pour certains métaux car leurs formes ou espèces organométalliques sont en général plus toxiques.

Dans un réseau rivière/lac, la plupart des particules se trouvent dans les sédiments de fond traversés ou remués par divers organismes benthiques de niveaux trophiques variés, ou dans lesquels vivent ces organismes. Les sédiments en suspension ou en resuspension des rivières et des lacs constituent également un milieu en contact étroit avec divers organismes aquatiques. Les particules en suspension peuvent être soit biotiques soit abiotiques. Quelle que soit leur forme, elles peuvent contenir des contaminants organiques et organométalliques ou les adsorber à leur surface. La fraction aqueuse de «l'eau» est en général définie opérationnellement comme une substance pouvant traverser un filtre de 0.45 μm, ou comme la fraction qui n'est pas éliminée par centrifugation à grande vitesse. Les particules biotiques et abiotiques traversent ces filtres de 0.45 μm. Les particules non organiques et argileuses de très petites tailles (<0.08 μm) et une bonne partie des filaments et substances colloïdales contenus dans les eaux naturelles peuvent même passer à travers les centrifugeuses à grande vitesse. Il ne faut pas négliger le rôle de ces particules en phase «aqueuse» lorsqu'on étudie la biodisponibilité des produits chimiques associés à des particules.

Le rôle des particules dans la biodisponibilité fait intervenir de nombreux processus d'interaction sédiments/

eau dans les écosystèmes aquatiques. La biodisponibilité des contaminants dans les sédiments de fond fait intervenir des interactions avec les eaux surjacentes par resuspension des sédiments, bioturbation et libération d'eaux de porosité. Dans ces couches d'eau se produisent de nombreuses interactions biotiques-abiotiques entre les produits chimiques en solution ou présents sous forme de précipités, de colloïdes ou de particules plus grosses, biotiques et abiotiques, qui composent la phase des particules en suspension. La répartition des produits chimiques dans les sédiments réduit leur exposition à la biote de phase aqueuse. Toutefois, les concentrations des produits chimiques dans l'eau sont si faibles qu'il leur faut des années d'ingestion pour atteindre le même niveau d'exposition que celui obtenu par ingestion des particules. Dans les sédiments de fond, les débris organiques constituent l'aliment principal. De nombreux organismes benthiques et filtreurs font passer par leurs systèmes digestifs de grandes quantités de particules et des produits chimiques qui leur sont associés. Les poissons peuvent aussi accumuler des produits chimiques par désorption directe ou par ingestion des contaminants associés à des particules en suspension. Le rôle de la désorption directe des contaminants à partir des particules sur les poissons est une question controversée qui doit être résolue. Pour les contaminants hydrophobes comme les BPC, le mirex ou la dioxine, la consommation d'un plat de poisson peut être équivalente à 20 ou 25 années d'exposition humaine à l'eau.

La biodisponibilité des contaminants associés à des particules dépend de processus physique, chimique, et biologique comprenant : l'adsorption et la désorption chimique; la diffusion et la remise en mouvement; la resuspension physique; la bioturbation; l'absorption directe par la biote. Les principaux facteurs en jeu sont les suivants :

1) propriétés de l'élément ou du produit chimique;

2) propriétés des particules;

3) propriétés chimiques de la phase «aqueuse» (eaux de porosité ou eaux surjacentes), en particulier pH, Eh, salinité et concentration des agents complexants organiques et inorganiques.

La figure 1 illustre plusieurs des réciprocités environnementales influençant la biodisponibilité des produits chimiques organiques et organométalliques toxiques associés à des particules. La plupart des exemples qu'on analysera plus loin proviennent d'études récentes effectuées au Canada sur la pollution : 1) du réseau des rivières Wabigoon-English au nord-ouest de l'Ontario (Allan et coll., 1984); 2) du réseau lac Ontario-rivière Niagara (Allan et coll., 1983).

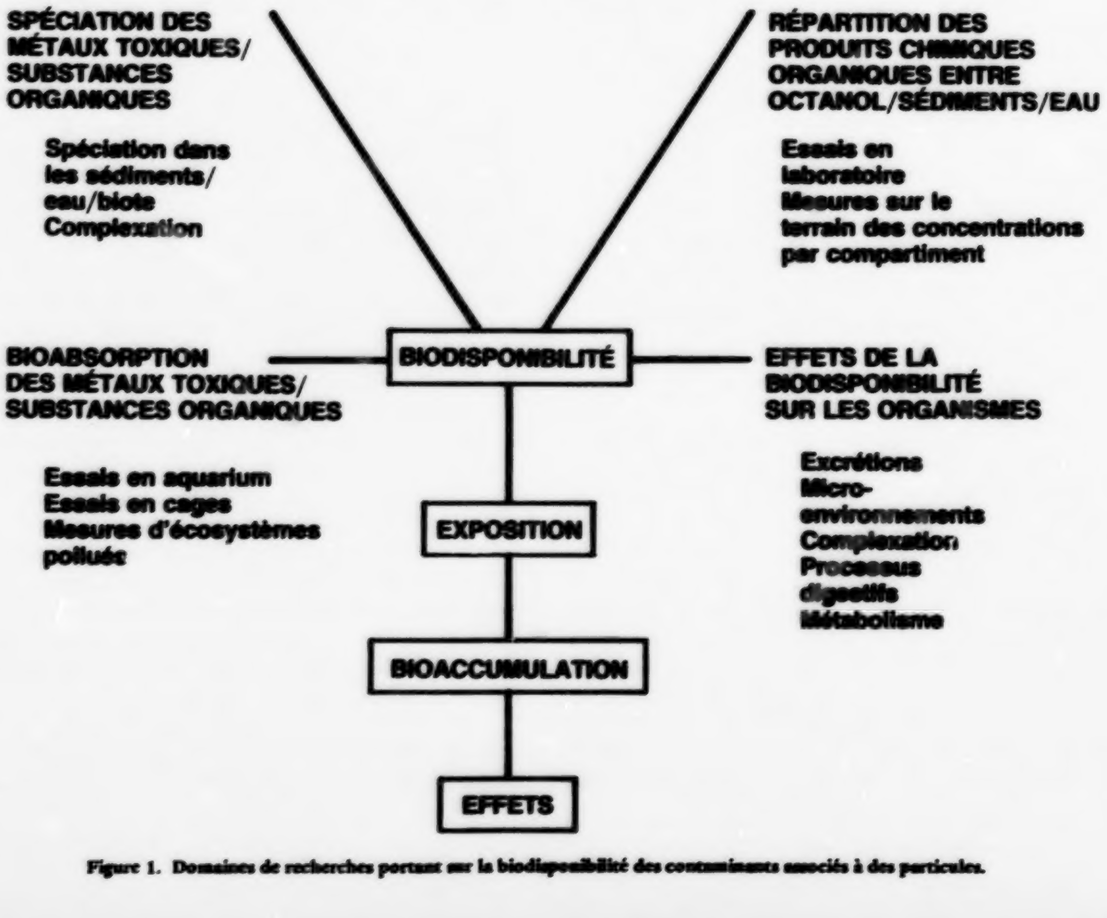

Figure 1. Domaines de recherches portant sur la biodisponibilité des contaminants associés à des particules.

Aperçu des approches utilisées pour évaluer la biodisponibilité des contaminants et les facteurs influençant le recyclage des contaminants

De nombreux produits chimiques organiques toxiques ont une solubilité extrêmement faible et s'associent avec des phases solides. La sédimentation de ces solides crée des concentrations élevées (par rapport aux eaux surjacentes) de produits chimiques toxiques dans les sédiments de fond, et de nombreux exemples en sont donnés par les carottes prélevées dans les sédiments de fond des rivières et lacs, comme on l'a vu à la partie I. Les contaminants organiques associés à des particules sont peut être bioaccumulés principalement par absorption directe par les organismes benthiques qui constituent les couches inférieures de nombreuses chaînes alimentaires aquatiques. La biodisponibilité des produits chimiques dans les sédiments de fond peut donc être considérée comme l'une des questions essentielles pour toute prévision à long terme du sort des produits chimiques toxiques persistants dans les écosystèmes aquatiques. Un exemple classique en est donné par le mercure qui, lorsqu'il est rejeté sous forme métallique, fait rapidement l'objet d'une sorption par les particules puis d'une sédimentation et l'on pense donc qu'il est rapidement éliminé de la chaîne alimentaire aquatique. L'hypothèse selon laquelle il y avait enfouissement du mercure a dû être définitivement abandonnée lorsqu'on a découvert que le mercure était converti sous forme organométallique par des processus bactériens dans les sédiments de fond. Le même principe s'applique aux produits chimiques organiques toxiques persistants comme le mirex dans le lac Ontario ou le Kepone dans la rivière James. Ces deux composés organiques sont extrêmement peu solubles dans l'eau et sont connus pour avoir tendance à être fortement sorbés par les particules. On les trouve en concentrations élevées dans les particules, ce qui laisse supposer qu'ils sont effectivement éliminés de la chaîne alimentaire. Ils continuent cependant à être bioaccumulés dans les organismes supérieurs, dont certains sont consommés par l'homme. Dans la zone orientale des Grands lacs, les concentrations de mirex dans les poissons atteignent encore des niveaux tels, qu'il est nécessaire de respecter les limites fixées de consommation de poissons par l'homme. Ainsi, bien que les produits chimiques organiques hydrophobes soient rapidement enfouis dans les sédiments de fond, comme on l'a montré dans la partie I, il ne s'agit pas là de leur sort définitif, au moins à court terme, sur quelques décennies.

Deux principales approches scientifiques ont été adoptées pour estimer l'influence que peuvent avoir les sédiments de fond sur les concentrations de produits chimiques organiques dans la biote (figure 1). La première, prédominante dans les ouvrages publiés, est fondée sur des analyses biologiques en laboratoire consistant à exposer divers types de biotes à des sédiments pollués et à mesurer leur absorption de divers produits chimiques. La seconde méthode, moins bien documentée, consiste à analyser les divers types de biote s'associant aux sédiments de fond dans les écosystèmes pollués et de voir s'il existe une relation entre les produits chimiques trouvés dans les sédiments et dans la biote benthique. La bioaccumulation de produits chimiques associés à des particules commence par une absorption par les organismes benthiques, suivie d'un transfert trophique en remontant la chaîne alimentaire. À cause de la migration ou des mouvements de la biote, des contaminants peuvent être transférés verticalement et horizontalement en divers points. Ce transfert peut correspondre à un mouvement intermittent de la biote entrant et sortant des sédiments de fond et pouvant aller jusqu'à la surface des lacs profonds. Ce mouvement peut être régulier ou diurne. Les contaminants peuvent être redéposés par sédimentation biologique à d'autres endroits ou par libération de gamètes ou de jeunes organismes vivants. De nombreux types de biotes benthiques mélangent les contaminants dans les sédiments par bioturbation. Certains poissons creusent des trous et remuent les sédiments superficiels pollués. La biodisponibilité des contaminants dans les eaux de porosité des sédiments de fond est un facteur important agissant sur la bioaccumulation benthique des contaminants. Il est toutefois rare que l'on recueille les eaux de porosité et qu'on en fasse l'analyse pour déterminer les composants chimiques organiques toxiques qu'elles contiennent. L'étude de la répartition des contaminants entre les sédiments de fond et les eaux de porosité peut permettre de combler une lacune importante dans les études sur le sort des contaminants. Certains types de biotes peuvent absorber directement les contaminants provenant des sédiments, par leurs parois ou squelettes dermiques. Les animaux qui trouvent leur nourriture dans les sédiments ont tendance à concentrer les produits chimiques prédominants dans les eaux de porosité, tandis que les animaux filtreurs peuvent concentrer les

produits chimiques plus fortement répartis sur la phase sédimentaire. Les plantes aquatiques à racines ont tendance à absorber principalement les produits chimiques présents dans l'eau. Lorsque ces plantes se décomposent, les organismes qui se nourrissent de détritus benthiques peuvent accumuler les produits chimiques toxiques des tissus végétaux en décomposition. Les invertébrés benthiques sont les principaux consommateurs de détritus végétaux contaminés. Si les niveaux de contaminants sont inférieurs aux niveaux mortels, la méfiance des animaux vis-à-vis de ces plantes diminue, ce qui peut avoir un effet fatal sur les espèces de prédateurs. Une fois les contaminants toxiques introduits dans la chaîne alimentaire, le transfert trophique peut avoir un effet important sur leur bio-amplification.

La plupart des études effectuées en Europe sur la biodisponibilité des sédiments ont été entreprises en Allemagne pour évaluer les teneurs en métaux toxiques biodisponibles des matériaux excavés par dragage des rivières et destinés à être évacués dans les mers. La plupart des recherches effectuées concernent les métaux lourds. Les méthodes utilisées font fortement appel aux techniques d'extraction chimique séquentielle (Förstner et Wittmann, 1981; Förstner, 1982; Salomons et Förstner, 1984). Ces techniques ont été décrites dans la partie I car elles sont également intéressantes pour déterminer les phases de transport des métaux toxiques. Plus récemment, des analyses biologiques ont été effectuées sur des élutriats de sédiments. D'autres techniques courantes d'évaluation de l'absorption biologique utilisent les microcosmes, les limnocoraux ou les biotes en cages. Toutes tentent de mesurer directement la teneur des sédiments en contaminants biodisponibles. Une méthode indirecte d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants associés à des sédiments consiste à étudier des écosystèmes contaminés.

Même le rejet chimique direct, le recyclage ou la biodisponibilité des métaux provenant des sédiments de fond dans les lacs acidifiés ne sont pas absolument déterminés. Les résultats obtenus pour un lac du sud de la Norvège (Ruether et coll., 1981) montrent que les niveaux de zinc et de cadmium diminuent dans les couches supérieures des sédiments lacustres de fond. Le zinc a été éliminé des fractions facilement extractibles tandis que le cadmium a été éliminé des fractions organiques (figure 2). Ce lac a un pH de 4.4 et le même rejet ne semble pas se produire dans un lac voisin, de pH 4.9. Ces fractions de sédiments sont celles dans lesquelles ces deux éléments sont principalement présents dans les particules en suspension pendant le transport. Le rejet chimique direct de contaminants chimiques organiques par les sédiments est encore moins bien connu. Les expériences en laboratoire consistant à remplacer continuellement l'eau au-dessus d'un sédiment contaminé au BPC montrent que le produit chimique rétablit lentement l'équilibre. Les résultats obtenus pour la distribution du BPC dans le fleuve Hudson et du mercure méthylique dans la rivière Wabigoon laissent supposer que les produits chimiques passent constamment des sédiments de fond aux eaux situées au-dessus de ces sédiments.

La complexation des métaux toxiques peut éventuellement réduire leur toxicité pour la biote. Des ions libres de cuivre et de zinc sont plus toxiques pour la biote que ne le sont leurs formes organiques complexées. Le cytoplasme joue un rôle important pour déterminer la manière dont les métaux traversent les parois cellulaires et la capacité des cellules à rejeter des métaux complexes métalliques à travers ces parois. Pour d'autres métaux, la complexation augmente l'absorption et la toxicité, comme on l'a vu pour le mercure, le plomb et le cadmium. Les sédiments peuvent alors diminuer la toxicité des métaux en abaissant les concentrations de métaux dissous. Förstner et Salomons (1983b) ont étudié les interactions des métaux et des organismes. La figure 3 donne les principales voies d'absorption des métaux. Les producteurs accumulent les métaux à partir des ensembles échangeables ou complexés de métaux toxiques. Les consommateurs peuvent les accumuler à partir des phases à liaisons plus fortes. Ces principes, valables pour les métaux toxiques, s'appliquent en partie aux substances organiques toxiques associées à des particules. Les études sur le partage ou la spéciation des métaux toxiques dans les sédiments de fond montrent qu'à divers endroits, des métaux différents sont associés à des phases différentes. Pour parler de règle générale, le cadmium est souvent associé à la phase organique et le zinc à la phase carbonate. Les métaux Pb, Zn, Cd, Cu, Ni et Cr sont souvent associés aux substances organiques dans les sédiments de fond. Le mercure méthylique est beaucoup plus toxique que l'élément Hg mais il ne représente qu'une faible fraction de la totalité du mercure présent dans les écosystèmes aquatiques. Le plomb est plus toxique lorsqu'il est sous forme de plomb méthylique et certains indices semblent montrer que la méthylation du plomb se produit dans les milieux aquatiques. Plus vraisemblablement, le plomb trialcoylé se forme par dégradation du plomb tétra-éthylé. L'étain est également présent dans les milieux aquatiques sous les formes alkylées, les plus toxiques, ou il fait l'objet d'une bioaccumulation. En général, pour Hg, Pb, Sn et As, la complexation organique augmente la lipophilie, la biodisponibilité et la toxicité de l'élément. La plupart des processus aquatiques de méthylation se produisent dans les sédiments de fond par réactions bactériennes. Les organismes qui se nourrissent de détritus benthiques et les prédateurs jouent donc un rôle important dans le transfert initial des composés organométalliques dans la chaîne alimentaire. La dégradation bactérienne et l'incorporation des substances organométalliques sont en interaction dans la chaîne alimentaire; ce phénomène d'interaction devra être élucidé.

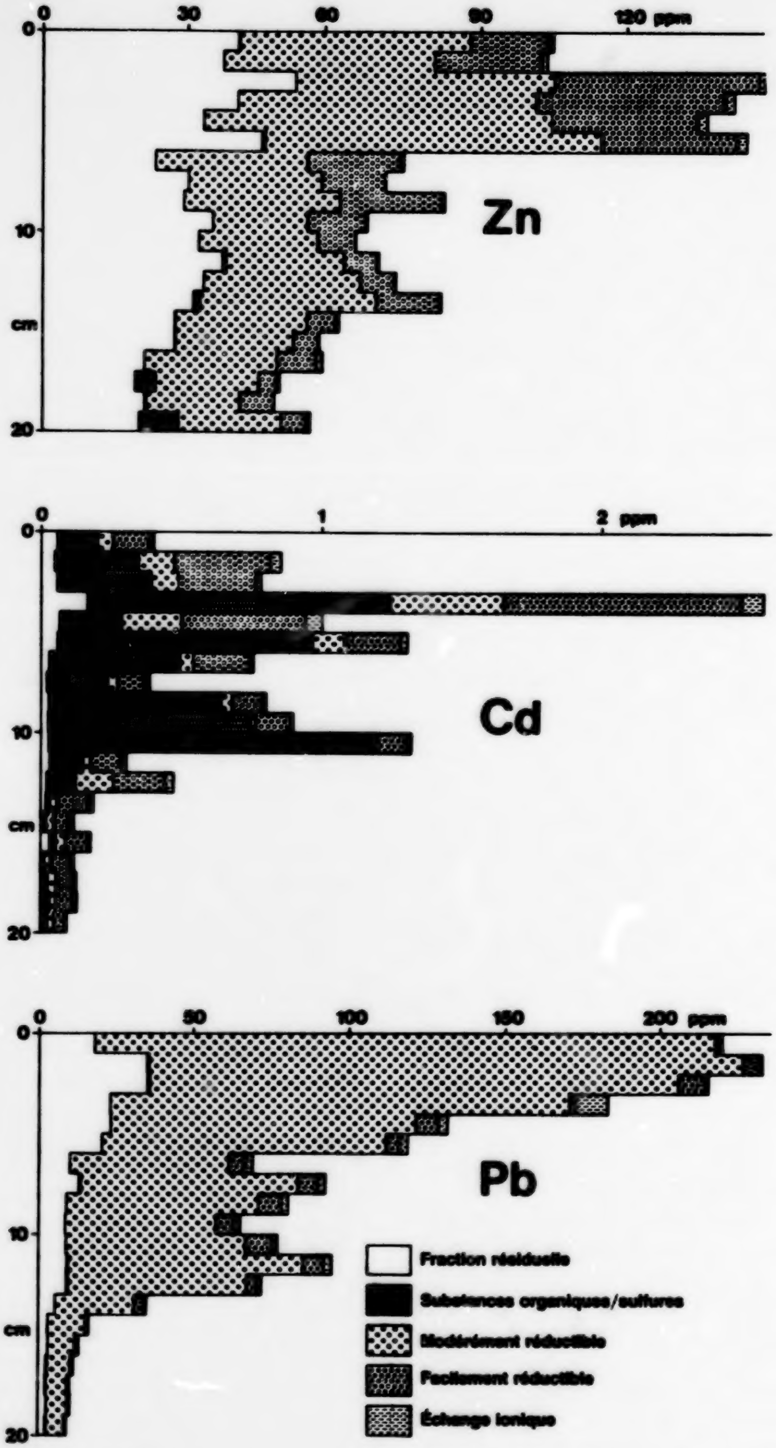

Figure 2. Profils sur la profondeur, pour diverses formes chimiques du zinc, du cadmium et du plomb dans une carotte de sédiments provenant du lac Hovvatn, en Norvège (d'après Ruether et coll., 1981).

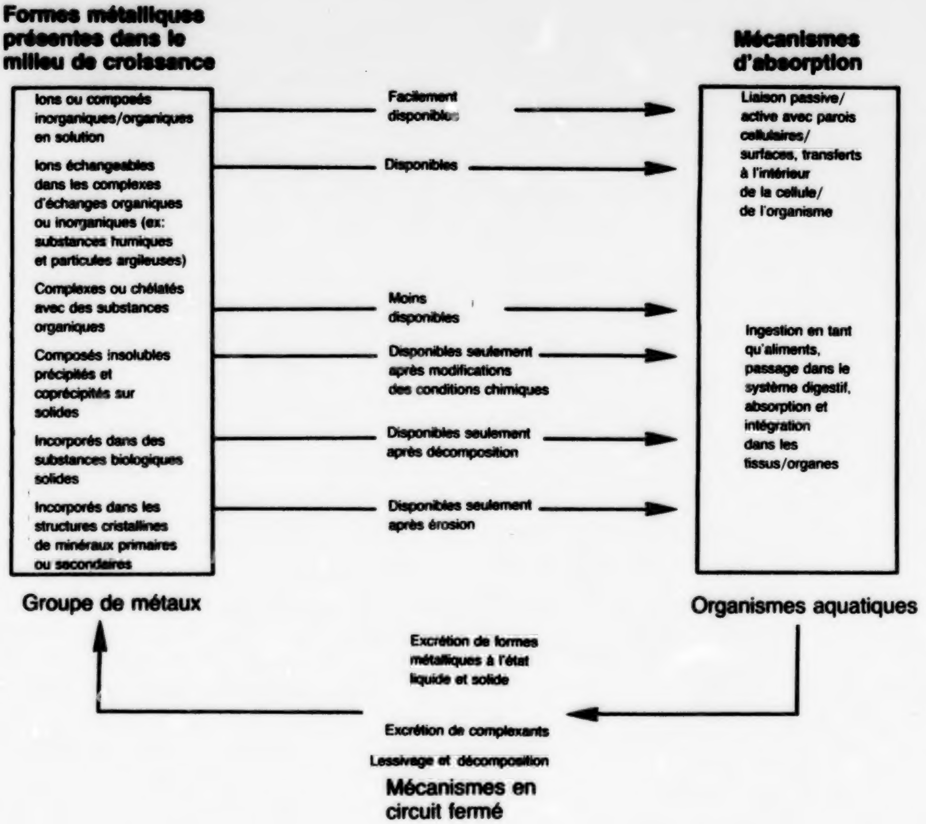

Figure 3. Biodisponibilité des formes métalliques (d'après Baudo, 1982).

On peut estimer la biodisponibilité des métaux lourds à partir de l'absorption des organismes benthiques (Luoma et Bryan, 1979). La même technique a été utilisée pour l'absorption des substances organiques toxiques des sédiments, présentée ci-après. Toutefois, même pour les métaux toxiques, les expériences de bio-absorption à partir des sédiments contaminés concordent rarement avec les analyses des espèces métalliques dans les sédiments. De plus, ces techniques tentent d'estimer la teneur en contaminants biodisponibles sans essayer d'évaluer l'effet de la fraction de contaminants biodisponibles dans les mêmes sédiments. La situation risque d'être plus simple avec les substances chimiques organiques car la totalité des substances organiques toxiques anthropogéniques peut être considérée comme potentiellement biodisponible. La mise au point de méthodes d'extraction séquentielle pour les substances organiques toxiques semble toutefois rester un secteur négligé de la recherche. Ce type de méthode pourrait permettre de séparer le composant organique toxique associé aux sédiments en fractions facilement et modérément biodisponibles. La détermination de ces fractions pourrait alors être combinée avec les résultats de bioaccumulation. Il faudrait au moins étudier simultanément la bio-absorption directe des sédiments utilisés lors des expériences de répartition.

Le dragage des sédiments et leur évacuation au large dispersent les fluides de porosité et les substances organiques minéralisées dans de nouveaux environnements chimiques. La resuspension physique des sédiments de fond de lacs et de rivières a toujours le même effet. Les effets du dragage peuvent donc nous renseigner sur les effets de la resuspension des sédiments de fond et sur ceux de leur composant toxique biodisponible. Sur notre planète, de nombreux grands cours d'eau et ports contiennent déjà des sédiments fortement contaminés. Il est souvent nécessaire de draguer ces sédiments et il est courant de les évacuer au large; des groupes d'experts ont donc été créés pour améliorer les méthodes d'évaluation de la composante biodisponible des sédiments excavés et de ses effets sur la biote aquatique. Munawar et coll. (1983) ont analysé les méthodes d'évaluation des effets biologiques de la contamination des matériaux excavés par dragage et ont mis au point un dosage biologique rapide et sensible permettant de

mesurer ces effets. La méthode consiste à agiter pendant 30 min le mélange sédiment-eau avec de l'air, de le laisser décanter pendant une heure et de le filtrer à l'aide d'un filtre de 0.45 μm. On fait ensuite passer la moitié de l'élutriat à travers une résine Chelex 100 pour éliminer les métaux dissous. On effectue ensuite des analyses biologiques, pour diverses concentrations d'élutriats, sur l'élutriat initial et sur celui dont les métaux dissous ont été éliminés. L'élutriation standard utilise un volume de sédiments lacustres et quatre volumes d'eau du site de décharge. Le phytoplancton naturel du site de décharge est utilisé comme organisme de test et on fait un décompte des espèces. Il semble qu'on n'ait pas encore étudié la bioaccumulation des substances organiques liées aux sédiments par le phytoplancton, bien que certains chercheurs aient examiné l'absorption de substances nutritives et de métaux toxiques par les algues, directement à partir des sédiments.

Salomons et Förstner (1984) ont résumé les exemples des effets chimiques et physiques que peuvent avoir les organismes sur la biodisponibilité des métaux :

a) Modification des conditions environnementales due à une augmentation du pH (ex : fleurs d'algues dans les lacs).
b) Réduction des sulfates en sulfures dans les sédiments par action des bactéries et formation subséquente de sulfures métalliques.
c) Oxydo-réduction des formes inorganiques (ex : oxydation du manganèse, fer et arsenic).
d) Conversion des formes inorganiques en formes organiques et vice-versa, typiquement méthylation et déméthylation.
e) Production de pseudo-matières fécales par les bivalves dans les zones de marées, ce qui modifie les propriétés de décantation des substances en suspension et augmente la sédimentation.
f) Bioturbation des couches sédimentaires supérieures.
g) Rejet par les algues de matériaux extracellulaires (filaments).

On sait que les micro-organismes produisent de grandes quantités de polysaccharides extracellulaires, sécrétés sous forme de matériaux libres ou organisés en capsules bien définies autour des cellules. En complexant les métaux et réduisant l'activité des ions métalliques, les produits extracellulaires des algues peuvent modifier la spéciation des métaux et éventuellement annuler le caractère toxique du milieu externe d'une cellule. La complexation par les produits extracellulaires des algues peut surpasser la spéciation du cuivre dans les eaux naturelles et diminuer la toxicité du cuivre. On ne peut toutefois envisager ce rôle de détoxifiant que lorsque les composés complexants du cuivre organique ne sont pas décomposés rapidement. La plupart de ces effets peuvent être tout aussi importants en ce qui concerne la biodisponibilité des substances chimiques organiques toxiques. Un autre aspect important, bien que peu étudié, de la biodisponibilité des métaux toxiques et des substances chimiques organiques est lié au fait que les organismes ne peuvent être des accumulateurs passifs. Il peut exister des mécanismes particuliers par lesquels certains organismes mobilisent certaines fractions liées aux sédiments avec une absorption des métaux et des contaminants organiques plus grande que prévue. Ces processus sont bien connus des chercheurs étudiant les interactions sols-racines des plantes.

Les sédiments sont un puits pour les contaminants, lorsqu'ils sont enfouis à une profondeur située au-delà de la zone de bioturbation, d'érosion et de resuspension. Près de la surface des sédiments de fond, se produisent toutefois des échanges bidirectionnels selon la nature des sédiments et des eaux qui les recouvrent. Il s'agit d'un équilibre dynamique car les facteurs qui influencent l'échange dans un sens ou dans l'autre peuvent évoluer rapidement dans les systèmes naturels. Des eaux surjacentes plus propres peuvent augmenter la libération de contaminants liés à des sédiments de fond. Plusieurs facteurs influencent l'échange de substances chimiques entre les sédiments de fond et l'eau; ce sont :

1) *Facteurs physiques*

Température, caractéristiques hydrodynamiques et de mélange.

2) *Facteurs biologiques*

Bioturbation, écologie et physiologie organique.

3) *Facteurs chimiques*

Réaction acide-base, complexation, oxydo-réduction, adsorption-désorption, précipitation-dissolution.

La température peut faire varier la vitesse des réactions ainsi que la vitesse de décomposition. Il peut y avoir mélange, même dans les lacs profonds stratifiés. Dans les rivières, la resuspension et la mise en mouvement des sédiments contaminés, en particulier en périodes de forts débits font des rivières contaminées une source à long terme de contaminants pour les sites en aval. La biote mélange, directement ou indirectement, les sédiments superficiels, en produisant parfois des gaz qui provoquent le mélange. La réduction des métaux toxiques en sulfures métalliques insolubles est un phénomène important. Dans les systèmes eutrophiques, les variations de propriétés chimiques de l'hypolimnion liées à l'activité biologique peuvent modifier

la spéciation des métaux. La plupart des réactions dépendent donc fortement de l'écosystème. Une variation de pH peut agir sur les sites de sorption, sur les réactions de précipitation et de complexation, ainsi que sur la nature des expèces ioniques elles-mêmes. Les réactions de complexation en phase aqueuse peuvent augmenter la quantité de métaux relâchés par les sédiments. Les acides fulvique et humique et les substances fibreuses, tous capables de complexer les métaux toxiques, dépendent de l'écosystème. Au fur et à mesure que le potentiel d'oxydo-réduction des sédiments diminue, la mobilité des métaux toxiques associés aux sédiments de fond augmente. Les sédiments en profondeur sont réducteurs mais, selon l'état trophique, les sédiments en surface et les eaux surjacentes peuvent être soit réducteurs soit oxydants. L'oxydo-réduction joue un rôle important dans la mobilité du fer qui, à son tour, affecte la biodisponibilité de plusieurs métaux toxiques. On définit des taux de sorption minérale et organique dans les sédiments. La sorption dépend du pH et constitue un phénomène relativement réversible. Les phénomènes de précipitation et de dissolution sont importants pour les métaux comme le zinc qui se trouvent souvent sous forme de carbonates dans les sédiments de fond. Tous ces facteurs et processus peuvent influencer la libération de métaux toxiques et de produits chimiques organiques sorbés ou intégrés aux sédiments.

Estimations biologiques de la biodisponibilité des contaminants

Pour évaluer la biodisponibilité des contaminants dans les sédiments, les organismes utilisés les plus couramment pour les essais sont des vers de types variés. On utilise soit des sédiments dopés de contaminants, parfois de radiotraceurs, soit des sédiments provenant d'écosystèmes aquatiques pollués. Aux États-Unis, certains organismes comme les crevettes ou les palourdes sont souvent exposés à des sédiments excavés contenant de fortes concentrations chimiques. Certains organismes semblent mieux convenir aux essais avec les métaux toxiques alors que d'autres conviennent mieux aux substances organiques toxiques. La description de l'absorption des contaminants associés à des particules a été faite pour divers types de biotes d'eau douce. Pour montrer l'extrême complexité du problème, Förstner et Salomons (1983a) ont posé la question «Quelle quantité de métal peut être absorbée par diffusion à travers un pied de moule?»; car ce type d'information risque en fait d'être important.

Les concentrations des métaux dans la biote benthique reflètent en général les concentrations dans les sédiments auxquels ils sont associés dans les écosystèmes de test (figure 4). La même chose est vraie pour les substances chimiques organiques liées à des sédiments. Il n'existe pas, cependant, de relation simple entre les concentrations totales de contaminants toxiques dans les sédiments de fond et l'absorption par les organismes. Luoma et Jenne (1976) ont trouvé une corrélation entre l'absorption du cadmium et du cobalt dans la *Macoma balthica* et les 70 % d'éthanol ou les extraits 1 *N* NH_4Ac des sédiments de la baie de San Francisco, ainsi qu'une corrélation entre l'absorption de Cd, Co et Zn et les extraits faiblement acides (0.1 *N* HCl; 2 % d'acide acétique). On obtient de mauvaises corrélations entre la bioaccumulation et les extractions avec agents réducteurs comme 1 *N* NH_2OH HCl dans 0.01 *N* HNO_3, citrate bicarbonate dithionite de sodium (Na-CBD), ou agents oxydants comme H_2O_2. Pour les composés organiques toxiques, on observe les mêmes variations d'absorption par divers types de biotes, de produits chimiques différents provenant de sédiments différents. Par conséquent, même pour les métaux toxiques, le degré actuel de corrélation entre la bioaccumulation des métaux à partir des sédiments jusqu'aux organismes et la spéciation des métaux dans les sédiments n'est pas suffisamment connu et les études réalisées sur les métaux toxiques sont bien plus nombreuses que celles portant sur les produits chimiques organiques toxiques. Cependant, pour les métaux toxiques en général, un extractant réducteur faiblement acide semble être le meilleur indice de la fraction biodisponible des métaux, à des fins pratiques. Il reste à déterminer quel est le meilleur extractant chimique permettant de faire la meilleure estimation de la biodisponibilité des composants organiques toxiques associés à des particules.

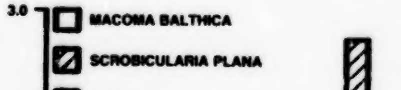

Figure 4. Concentrations des métaux dans des *Macoma baltbica* exposées aux mêmes concentrations de métaux dans les eaux superficielles (Eastern Scheldt, Pays-Bas) mais à concentrations différentes dans les sédiments (d'après Salomons et Förstner, 1984).

Les organismes benthiques influencent la biodisponibilité des contaminants liés à des particules dans les sédiments de fond :

a) en les redistribuant dans les couches superficielles de sédiments (bioturbation);

b) en provoquant leur libération par perturbation physique;

c) en causant leur biodégradation;

d) en les accumulant par sorption directe (bioconcentration) et bio-amplification.

On pense que la plupart des ruptures et mélanges de contaminants dans les sédiments superficiels sont liés à l'abondance des oligochètes. C'est pourquoi les études en laboratoire portant sur l'absorption des contaminants associés à des sédiments les utilisent en grand nombre ainsi que divers autres vers trouvés dans les milieux d'eau douce et d'eau de mer. L'amphipode est un autre organisme qui, pense-t-on, joue un rôle important. La crevette d'eau douce (Mycis) en est un troisième, dont l'influence est encore plus profonde, parce qu'elle émigre chaque jour de la surface des sédiments à des profondeurs relativement faibles.

Tatem (1982) s'est servi de crevettes et de palourdes d'eau douce pour déterminer la bioaccumulation des BPC à partir de matériaux dragués. Les tissus de palourdes contenaient 23.8 ppm de BPC, alors que la concentration des

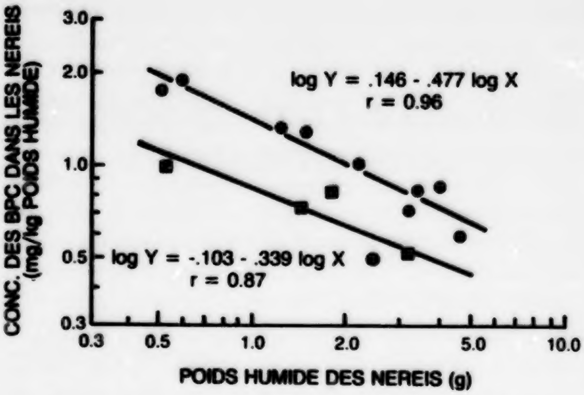

Figure 5. Concentrations d'Aroclor 1254 dans les *Nereis virens* (0.5 à 4.7 g) exposés pendant 32 jours à des sédiments sableux contenant 0.17 µg de BPC par gramme de sédiments (poids sec) (d'après McLeese et coll., 1980).

sédiments contaminés était de 9 ppm et le facteur de bioconcentration de 2.43. Les oligochètes digèrent des sédiments et respirent par leur extrémité postérieure. Ils expulsent des sécrétions fécales à la surface des sédiments de fond. Appelby et Brinkhurst (1970) ont déterminé l'effet de la température sur le taux de défécation des oligochètes tubicoles et ont trouvé que les taux augmentaient aux températures élevées. McLeese et coll. (1980) ont mesuré les BPC contenus dans les sédiments et absorbés

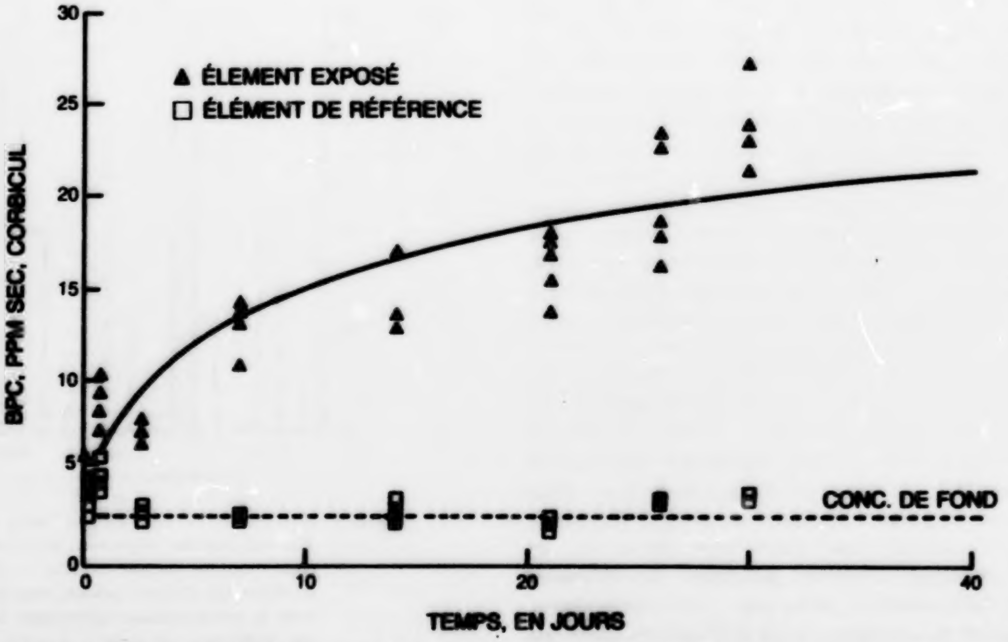

Figure 6. Teneur en BPC de palourdes exposées à des sédiments contenant 9.8 ppm de BPC (d'après Tatem, 1982).

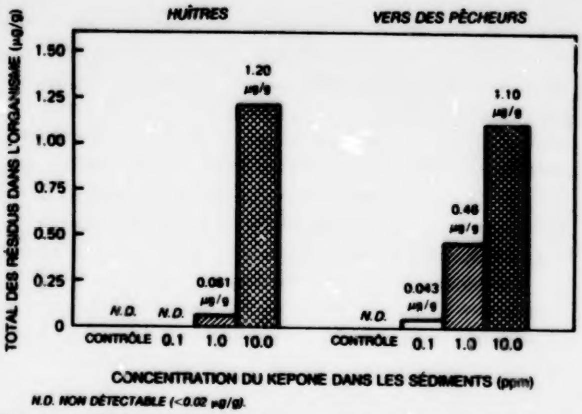

Figure 7. Résidus de Kepone dans les huîtres et vers des pêcheurs après 28 jours d'exposition à des sédiments ayant fixé du Kepone (d'après Rubinstein et coll., 1980).

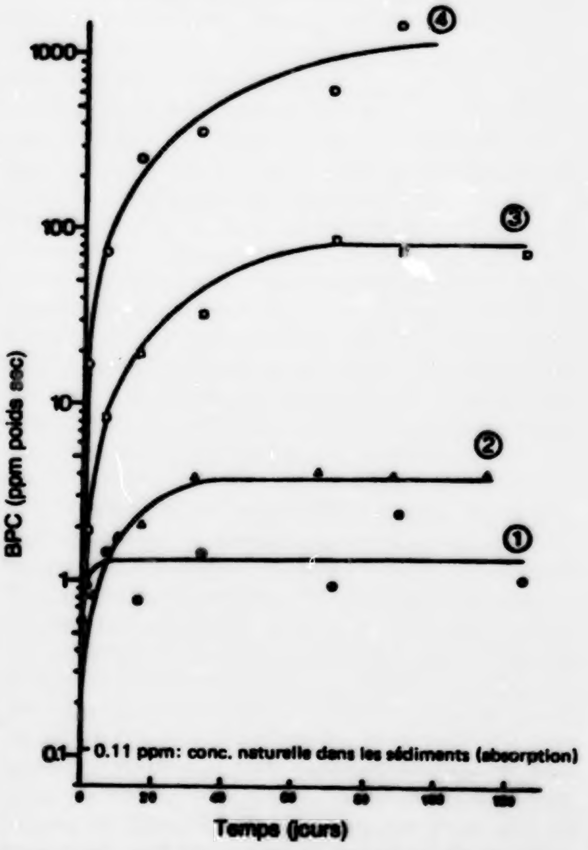

Figure 8. Accumulation par le *Nereis diversicolor* de BPC provenant de sédiments dopés à 0.65 ppm (courbe 2, triangles), à 9.3 ppm (courbe 3, carrés), et à 80 ppm (courbe 4, cercles blancs) en poids sec. La courbe 1 (cercles pleins) représente les concentrations de BPC dans les vers vivant dans les sédiments non dopés. Le rapport de poids humide à poids sec est égal à 5.6 pour les vers et à 2.2 pour les sédiments (d'après Fowler et coll., 1978).

par les vers et les crevettes. Ils ont trouvé que les BPC provenant de sédiments sableux étaient accumulés par les vers (*Nereis virens*). Cette accumulation était fonction du temps et de la concentration dans les sédiments, et fonction inverse de la taille du ver. Il n'y a pas excrétion des BPC et aucune concentration d'équilibre n'est atteinte. Les facteurs de bioconcentration sont compris entre 3.8 et 10.8. Les mêmes corrélations ont été observées avec les crevettes (*Crangon septens spinosa*), avec des facteurs de bioconcentration de 1.9 à 3.5. La bioaccumulation par des organismes de plus petites tailles correspond à des concentrations plus élevées de BPC (figure 5). Le même effet a été observé avec les crevettes et avec les vers. L'absorption de BPC par les palourdes s'effectue rapidement pendant les 20 premiers jours puis semble se stabiliser (figure 6). Bien que les données soient très éparses, la même relation générale a été trouvée pour les crevettes, mais avec une dispersion plus grande des points de ces données. Rubinstein et coll. (1980) ont examiné l'absorption par les huîtres du Kepone contenu dans des sédiments contaminés et ont trouvé une corrélation entre la concentration du Kepone dans les sédiments et les résidus dans les huîtres et les arénicoles des pêcheurs à la fin d'une période d'exposition de 28 jours (figure 7). ***La taille des organismes*** et ***la durée d'exposition*** ont donc une influence sur les concentrations finales dans la biote. Il semble évident que ***la concentration du contaminant dans les sédiments*** soit un troisième facteur, comme l'ont démontré Fowler et coll. (1978) pour l'absorption de BPC par les vers (*Nereis diversicolor*) (figure 8). La majorité de la bioaccumulation se produit pendant une période de 20 jours ou moins, au moins pour les faibles concentrations de BPC. Les facteurs de concentration à l'équilibre sont situés entre 3 et 4 après deux mois. Les taux d'élimination des BPC suivent la même configuration avec des taux de perte plus élevés dans les vers, pour les concentrations les plus élevées. L'accumulation de BPC contenu dans l'eau est plus rapide avec des facteurs de bioconcentration allant jusqu'à 800 mais l'absorption à partir des sédiments est importante en termes de concentration absolue dans les vers. Elder et coll. (1979) ont trouvé un facteur de 3.5 pour la bioconcentration du BPC par les vers et ont noté que les BPC accumulés dans les sédiments de fond étaient libérés dans les eaux surjacentes puis absorbés directement par les poissons vivant au fond. Goerke et coll. (1979) ont découvert que les vers de sable marin (*Nereis virens*), nourris d'aliments contaminés aux BPC, accumulaient les BPC en fonction du nombre d'atomes de chlore et de leur position dans la molécule de BPC. En d'autres termes, la ***structure chimique*** est un quatrième facteur influençant l'absorption des produits chimiques organiques. Ils ont découvert que les BPC qui ont le plus d'atomes de chlore donnaient lieu à une bioconcentration plus importante (di-0.9; tri-1.3; penta-2.5). Les BPC les moins chlorés sont également éliminés plus rapidement. Langston (1978) a déterminé l'absorption du BPC à l'aide de bivalves marines (*Cerastoderma edule* et *Macoma*

balthica). L'accumulation sélective des BPC ayant cinq atomes de chlore (figure 9) démontre une fois de plus que la structure joue un rôle important dans la biodisponibilité des produits chimiques organiques. Les isomères de poids moléculaire faible ou très élevé sont accumulés beaucoup plus lentement. L'absorption par les bivalves des BPC associés à des sédiments se fait essentiellement par filtration et par ingestion de particules.

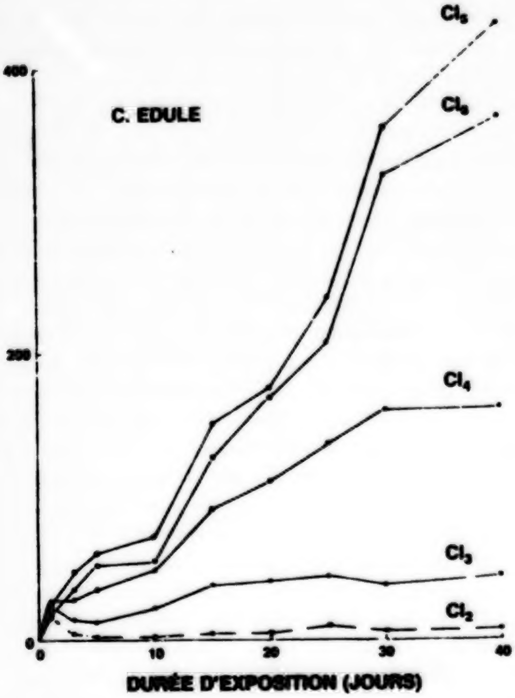

Figure 9. Absorption des BPC (Cl_2 à Cl_6) par le *Cerastoderma edule* (d'après Langston, 1978).

Le *caractère des sédiments* est un facteur important influençant la bioaccumulation des contaminants biodisponibles dans les sédiments. Lynch et Johnson (1982) ont démontré que la teneur des sédiments en substances organiques et la taille des particules, deux paramètres qui sont souvent étroitement corrélés, agissaient sur la bioaccumulation de l'hexachlorobiphényle (HCBP) par les amphipodes. Après élimination de la fraction organique des sédiments, les amphipodes accumulaient davantage d'HCBP. La teneur organique des sédiments réduit donc la biodisponibilité des produits chimiques organiques associés aux sédiments. La taille des particules est un facteur moins important sur ce plan que la teneur organique des sédiments.

Oliver (1984) vient d'utiliser des sédiments contaminés du lac Ontario pour étudier le rôle des vers oligochètes (*Tubifex tubifex* et *Limnodrilus hoffmeisteri*) sur la biodisponibilité des contaminants organiques associés aux sédiments. Les expériences ont été réalisées en aquarium. Les résultats, pour ces vers d'eau douce, concordent en général avec les résultats obtenus pour les vers marins; notamment, des concentrations initiales plus élevées dans les sédiments, des durées d'exposition plus longues et des vers plus petits ont donné des facteurs de bioconcentration plus élevés. Des produits chimiques et isomères différents ont été bioconcentrés à différents degrés, de sorte que les produits chimiques et mélanges d'isomères absorbés par les vers étaient différents de ceux contenus à l'origine dans les sédiments contaminés; les vers prédateurs peuvent donc être exposés à des mélanges chimiques différents de ceux présents dans les sédiments de fond eux-mêmes. Les facteurs de bioconcentration de certains benzènes chlorés sont beaucoup plus élevés dans les vers recueillis dans le lac Ontario que dans ceux ayant bioaccumulé leurs isomères lors des essais en laboratoire. Par exemple, les facteurs de bioconcentration du pentachlorobenzène et de l'hexachlorobenzène sont de 0.3 et 0.5 en laboratoire alors qu'ils sont de 1.3 et 1.9 dans le lac. On peut expliquer ces résultats par l'effet de pressions et températures différentes entre les conditions sur le terrain et celles en laboratoire, notamment 8 atmosphères et 4 °C sur le terrain par rapport à 1 atmosphère et 20 °C en laboratoire. En général, les vers lacustres sont cependant de taille plus petite. Il peut être nécessaire de construire des cuves spéciales en laboratoire, permettant de simuler les conditions de température et de pression effectivement observées sur le terrain. Dans des cuves de laboratoire on a observé que les boulettes fécales des vers contenaient les mêmes niveaux de concentration de contaminants que les sédiments contaminés. Pour les sédiments les plus contaminés, les facteurs de bioconcentration biote/sédiment du BPC sont du même ordre (1.4 à 5.1) que celui trouvé pour le polychète marin (*Nereis diversicolor*) (Elder et coll., 1979). Les facteurs de bioconcentration observés pour les divers produits chimiques sur des tests de 110 jours se situent dans une vaste gamme de valeurs (0.06 à 6.7) (Oliver, 1984). Ces facteurs ont été tracés et comparés aux coefficients de partage octanol/eau (K_{OW}) des produits chimiques. On observe une faible augmentation linéaire du facteur de bioconcentration (FBC) avec K_{OW} pour les produits chimiques ayant un coefficient K_{OW} inférieur à 10^5; pour les produits chimiques dont le coefficient K_{OW} est situé entre 10^5 et 10^6, on observe une augmentation rapide du FBC suivie par une chute du FBC pour les produits chimiques de coefficient de partage très élevé (supérieur à 10^5) (figure 10). On peut expliquer ce cas en remarquant que les taux d'absorption et d'élimination de produits chimiques par les vers peuvent avoir atteint l'équilibre pendant l'étude et que les FBC dépendent essentiellement de la lipophilie du composé, c'est-à-dire de K_{OW}. Il est probable que la plupart des composés ayant un K_{OW}

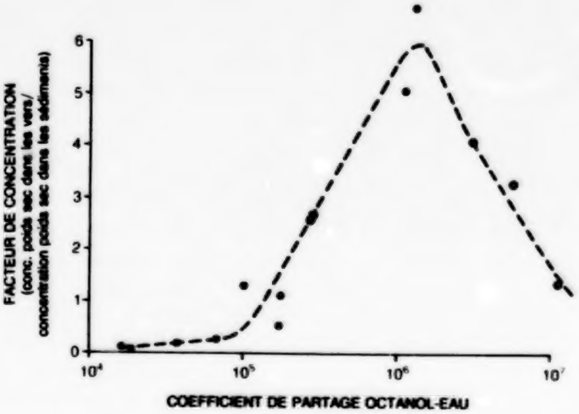

Figure 10. Bioconcentration dans les vers oligochètes en fonction du coefficient chimique de partage octanol-eau (K_{ow}) (d'après Oliver, 1984).

compris entre 10^5 et 10^6 aient des demi-vies longues dans les poissons et autres biotes, et les concentrations d'équilibre risquent donc d'être difficiles à atteindre (Oliver et Niimi, 1983). Si les vers ne peuvent éliminer le produit chimique (ou s'ils l'éliminent trop lentement), les concentrations du produit dans le ver peuvent s'accumuler avec le temps. Les FBC de tous les produits chimiques ayant un K_{ow} entre 10^5 et 10^6 ont augmenté régulièrement au cours de la période d'étude. La diminution observée des FBC pour les produits chimiques de coefficient K_{ow} élevé (supérieur à 10^6) peut être due au fait que ces produits chimiques risquent d'être plus étroitement liés aux sédiments, ce qui les rend moins biodisponibles, ou peut-être parce que le produit a du mal à traverser les membranes du ver à cause de la grande taille des molécules.

Les PAH couramment présents dans les sédiments du lac Ontario sont le pérylène, les benzopyrènes et benzofluoranthènes (Strosher et Hodgson, 1976). Les concentrations maximales ont été trouvées dans une couche épaisse de 5 cm à la surface des sédiments du lac Ontario, avec une concentration totale des composés aromatiques voisine de 3 µg/g alors qu'elle est de 0.1 µg/g environ en dessous de 25 cm de profondeur. Peu de PAH sont détectables dans les eaux du lac Ontario, et ceux qui le sont, comme les méthylnaphthalènes, se trouvent à des concentrations comprises entre 3 et 500 ng/L, c'est-à-dire 10^3 à 10^6 fois moins que dans les sédiments de fond superficiels. Pour déterminer la bio-amplification, Eadie et coll. (1983) ont analysé des amphipodes, des chironomides et des oligochètes avec les sédiments contaminés correspondants provenant des Grands lacs, afin de déterminer leur concentration en PAH. Ils ont trouvé, pour la concentration de certains PAH dans le *Pontoporeia hoyi*, une valeur environ dix fois supérieure aux concentrations dans les sédiments de fond avec lesquels ces animaux étaient en contact (figure 11). Pour d'autres PAH, le *Pontoporeia hoyi* était presque en équilibre avec les concentrations dans les sédiments. Un équilibre analogue a été observé pour les oligochètes et les chironomides (figure 12), mais les chironomides transforment biologiquement les PAH, ce qui diminue la bioaccumulation apparente. Le mélange par les oligochètes des quelques centimètres de sédiments à la surface prolonge l'exposition des organismes benthiques, comme le *Pontoporeia*, qui fouillent les couches les plus superficielles des sédiments de fond. Dans les

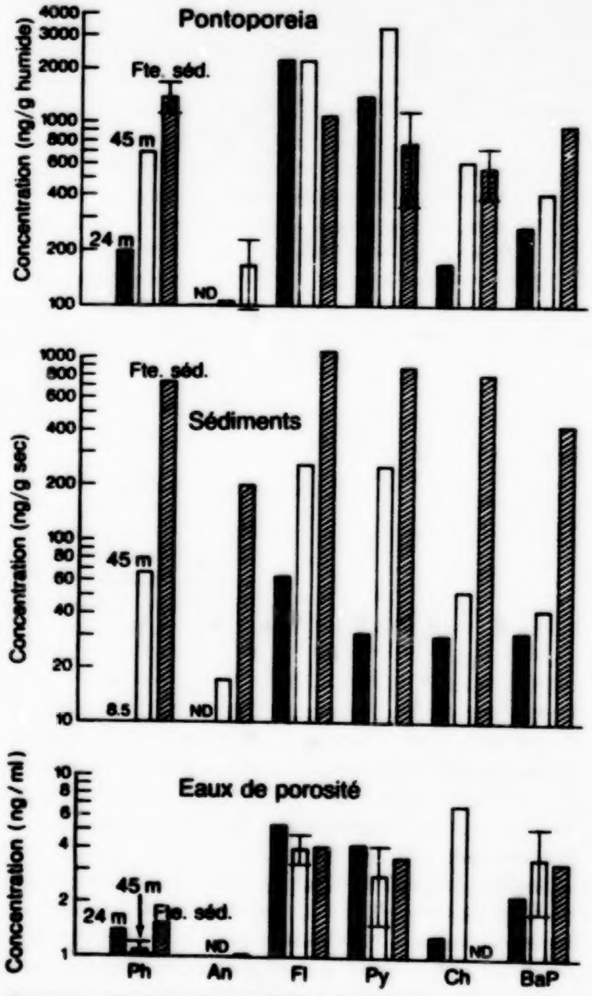

Figure 11. Concentrations des PAH (échelle logarithmique) dans les amphipodes (*Pontoporeia*), les sédiments de fond du lac et les eaux de porosité à des sites de profondeur progressive (24, 45, 60 m de profondeur au large de Grand Haven) dans le sud-est du lac Michigan (d'après Eadie et coll., 1983). Ph - phénanthrène; An - anthracène; Fl - fluoranthène; Py - pyrène; Ch - chrysène; BaP - benzo (a) pyrène; Fte. séd. - site de forte sédimentation, profondeur 60 m.

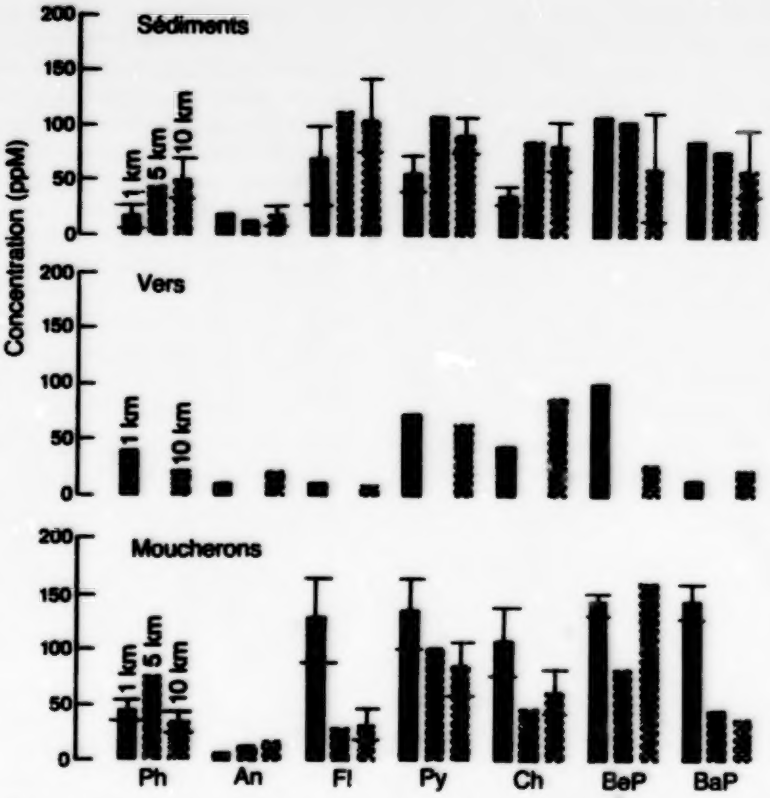

Figure 12. Concentrations individuelles des PAH dans les sédiments de fond du lac, les vers et les moucherons, dans le bassin ouest du lac Érié, à 1 km, 5 km et 10 km de la centrale hydro-électrique Edison Monroe à Detroit (sud-est du Michigan); à 1 et 10 km seulement pour les vers oligochètes. Le trait représente un écart-type (d'après Eadie et coll., 1983). BeP - Benzo (e) pyrène. Voir la figure 11 pour les autres abréviations.

Grands lacs, les amphipodes sont un élément important de l'alimentation des poissons et constituent l'une des principales causes d'exposition. Le même processus s'applique à divers autres produits chimiques organiques toxiques. Les distributions des concentrations de PAH dans les eaux de porosité sont en gros analogues à celles trouvées dans les sédiments. Les extraits d'eau de porosité peuvent contenir de fines particules. Les PAH trouvés dans le *Pontoporeia* correspondent aux PAH trouvés dans les fractions de sédiments les plus fins qui servent de sources alimentaires. Il est nécessaire d'établir des corrélations entre les concentrations organiques dans les sédiments des terrains et dans les organismes benthiques d'une part, et les tailles de particules dans les sédiments de fond en fonction du site, d'autre part. Les PAH associés à des sédiments représentent une grande proportion de la charge de PAH dans la biote et ceci dépend de la taille des grains des sédiments et de la solubilité de chaque PAH. Bien que plusieurs organismes benthiques accumulent des niveaux relativement élevés de PAH, il ne semble pas y avoir de bioaccumulation à des niveaux trophiques plus élevés, au moins pour la carpe qui se nourrit au fond du lac et pour le saumon coho, qui est un poisson prédateur, dans le port de Hamilton sur le lac Ontario (Hallett et Brecher, 1984). Les niveaux de benzo (a) pyrène, qui sont respectivement de 138 ppt et de 69 ppt dans les filets frais, peuvent être liés au degré de bio-amplification observé dans les organismes inférieurs dont la charge de PAH provient d'une association directe de ces organismes avec les sédiments de fond contaminés aux PAH. Cependant, les PAH peuvent être transformés biologiquement par les poissons. L'attention que l'on accorde à ce contaminant provient du fait que des poissons ont été atteints de cancer à cause de sédiments contaminés (Black, 1983). Il semble en effet que des sédiments contaminés peuvent créer chez le poisson un cancer de la peau par simple contact. Ce type d'effet cancérigène ou d'autres effets de l'écosystème sur la

santé animale que peuvent avoir les contaminants associés à des sédiments n'a pas encore été prouvé pour d'autres produits chimiques organiques. Des tests de laboratoire réalisés sur des mammifères ont montré que de nombreux produits toxiques ont des effets cancérigènes, mutagènes ou tératogènes en dessous de la dose mortelle, mais il est encore extrêmement difficile de prouver qu'il existe une relation entre ces maladies dans des écosystèmes atteints et les produits chimiques organiques toxiques qui s'y trouvent. Il faudra étudier la question en détail pour savoir ce qu'il faut mesurer pour évaluer la santé d'un écosystème. Les PAH constituent un exemple intéressant; ils sont métabolisés dans les organismes supérieurs et ne donnent donc pas lieu à une bioaccumulation, comme le DDT et le HCB. Cependant, les métabolites toxiques des PAH donnent lieu à une bioaccumulation.

En résumé, les ouvrages portant sur le sujet montrent bien que divers organismes vivant ou entrant en contact avec des sédiments contaminés accumulent les produits chimiques contenus dans ces sédiments. Une fraction de la charge de contaminants dans les sédiments est par conséquent biodisponible. Les tests de bioabsorption réalisés en laboratoire, mentionnés plus haut, montrent que la bioaccumulation de produits chimiques organiques biodisponibles, associés à des sédiments, est influencée par les facteurs suivants au moins :

a) Structure du produit chimique toxique.

b) Taille de l'organisme.

c) Durée d'exposition de la biote aux sédiments.

d) Concentration chimique dans les sédiments.

e) Caractéristiques des sédiments, en particulier la charge organique et la taille des particules.

Les expériences réalisées ont donc permis d'établir des principes généraux qui constituent une base pour les recherches futures. Toutefois, étant donné la diversité des organismes, des structures chimiques et des types de sédiments, les expériences du type décrit plus haut pourraient être poursuivies indéfiniment. Une meilleure approche consiste à déterminer des processus particuliers et des taux de bioaccumulation pour certains milieux pollués, où les facteurs sont uniques mais quantifiables. On peut alors obtenir des résultats plus utiles en ce qui concerne les principes généraux et l'amélioration du contrôle de l'équilibre de l'écosystème et des mesures de contrôle des produits chimiques dans certains écosystèmes aquatiques pollués.

Recyclage biologique des contaminants associés à des particules

Parce qu'ils peuvent remuer les sédiments superficiels contaminés, les organismes benthiques jouent un rôle important dans le passage dans la chaîne alimentaire des contaminants organiques associés à des sédiments. Une grande partie de cette étude consiste à interpréter l'évolution des charges de contaminants dans les lacs, à partir des carottes de sédiments lacustres (Fisher et coll., 1980; Robbins, 1982). Robbins (1982) a remarqué qu'un contaminant ayant été déposé il y a 20 ans dans des sédiments non mélangés laisse un résidu enfoui sous 25 cm de sédiments, qui n'entre donc normalement pas en contact avec l'eau. Cependant, à cause de la bioturbation, la concentration du contaminant diminue de manière exponentielle au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface des sédiments et on peut encore trouver des concentrations importantes en contact avec l'eau. Ce fait a des conséquences importantes sur la biodisponibilité, la bioaccumulation et le sort à long terme de la plupart des métaux toxiques et des contaminants organiques hydrophobes dans les écosystèmes aquatiques.

Dans les Grands lacs, on peut trouver parfois certains vers (*Tubifex tubifex*) à raison de 100 000/m^2 d'aire de sédiments. Fisher et coll. (1980) ont étudié ces vers en laboratoire à l'aide de sédiments dopés de contaminants. Les vers tubicoles mélangent les sédiments jusqu'à des profondeurs de 6 à 9 cm. En creusant des tunnels, pour se nourrir, ils remuent fortement les sédiments superficiels. Ces vers avalent les sédiments en profondeur et les rejettent au niveau de la surface de séparation entre les sédiments et l'eau; ils jouent ainsi le rôle d'un convoyeur à courroies qui ferait remonter à la surface des sédiments les contaminants et sédiments enfouis. Le *Tubifex tubifex* se nourrit à des profondeurs de 0 à 10 cm dans les sédiments mais le plus souvent dans une couche étroite située entre 5 et 8 cm de profondeur. Une couche contaminée superficielle sera donc enfouie dans son ensemble par sédimentation jusqu'à ce qu'elle parvienne à cette zone de nutrition des vers où les particules sont renvoyées à la frontière entre les sédiments et l'eau. Par conséquent, si les taux de sédimentation sont très élevés par rapport au taux de bioturbation, l'interface entre les sédiments et l'eau est le siège d'un brassage considérable. On a étudié en laboratoire les taux d'érosion pour des huiles associées à des sédiments, sur des microcosmes à l'aide d'oligochètes marins (*Arenicola marina*) (Gordon et coll., 1978). On a trouvé une concentration des huiles beaucoup plus faible dans les excréments de vers (17 % à 72 %) que dans les sédiments. Ces vers marins sont beaucoup plus gros que les oligochètes d'eau douce. Ils se logent dans des tunnels en forme de L de 20 à 40 cm de long (figure 13). Ils se nourrissent de sédiments provenant de la surface et avalent des particules pouvant atteindre 2 mm. Leur densité de population peut aller jusqu'à 100/m^2.

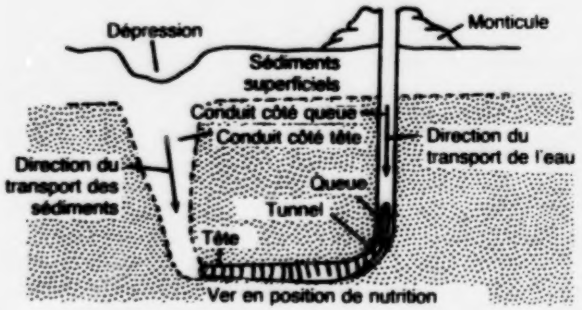

Figure 13. Schéma du tunnel d'un *Arenicola marina* (non à l'échelle). La zone pointillée indique des sédiments réduits (d'après Gordon et coll., 1978).

Les principaux organismes benthiques dans les Grands lacs sont les crevettes d'eau douce (*Mysis relicta*), les amphipodes (*Pontoporeia hoyi*), les vers oligochètes (*Tubifex tubifex, Limnodrilus hoffmeisteri, Stylodrilus heringianus*), les larves de moucherons (*Chironomus anthracinus*), et les palourdes d'eau douce (*Sphaerium* et *Pisidium spp.*). Fox et coll. (1983) ont dressé un tableau (tableau 1) des concentrations de produits chimiques trouvés dans certains de ces animaux et dans les sédiments de fond du lac Ontario. Pour certains organismes, il existe une bonne corrélation entre les concentrations de produits chimiques organiques dans les organismes et dans les sédiments mais de médiocres relations pour d'autres associations (figure 14). Contrairement aux oligochètes, les amphipodes ne pénètrent pas profondément (1 à 2 cm) dans les sédiments et créent donc une interaction de turbulence avec les sédiments lorsqu'ils creusent les quelques centimètres à la surface. Le mélange

Tableau 1. Concentrations de contaminants organochlorés dans le benthos, les sédiments superficiels et les poissons provenant de sites dans le lac Ontario près de l'embouchure de la rivière Niagara et d'un site de référence dans le bassin ouest

Compartiment	Concentrations de contaminants organochlorés ng/g (poids sec)																							
	1,3-DCB		1,4-DCB		1,2-DCB		1,3,5-TCB		1,2,4-TCB		1,2,3-TCB		HCBD		1,2,4,5-TeCB		1,2,3,4-TeCB		QCB		HCB		BPC	
	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.	Avr.	Juill.
Sédiments	NA	ND	NA	33	NA	7.0	NA	14	NA	72	NA	7.2	NA	12	NA	36	NA	31	NA	26	NA	62	NA	730
Oligochètes	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	81	ND	1.3	ND	ND	ND	63	ND	25	48	38	69	140	1 800	2 600
Amphipodes	31	ND	ND	ND	18	ND	2.4	14	7.1	150	9.0	19	9.0	24	8.1	38	24	90	14	67	90	370	2 600	6 600
Sédiments	47	34	250	78	26	18	28	21	89	59	14	7.6	21	13	69	47	39	23	31	30	73	120	260	380
Oligochètes	NA	ND	NA	ND	NA	ND	NA	22	NA	45	NA	6.3	NA	11	NA	21	NA	21	NA	41	NA	181	NA	930
Amphipodes	41	ND	90	ND	8.1	ND	7.1	33	5.7	90	2.9	10	7.6	19	17	57	9.0	48	25	148	157	724	7 900	5 300
Mysides	NS	ND	NS	ND	NS	ND	NS	8.0	NS	13	NS	2.0	NS	6.0	NS	20	NS	19	NS	59	NS	96	NS	3 000
Truites fardées 1 an +	NS	ND	NS	ND	NS	ND	NS	1.0	NS	3.7	NS	0.3	NS	1.3	NS	4.0	NS	4.3	NS	14	NS	83	NS	6 300
Sédiments	69	42	380	88	22	20	29	24	85	68	11	8.6	31	35	72	55	46	34	48	23	260	71	680	470
Oligochètes	110	ND	630	ND	25	ND	60	39	20	63	9.3	7.5	37	13	53	75	20	19	28	69	63	230	1 400	1 400
Amphipodes	27	ND	71	ND	ND	ND	20	140	20	330	6.7	29	8.6	57	33	210	13	130	35	420	190	1600	11 000	11 000
Sédiments	73	47	290	90	24	18	27	26	75	70	9.0	10	21	20	58	61	32	31	59	32	230	110	840	810
Oligochètes	75	ND	170	ND	31	ND	46	56	8.8	81	7.5	13	7.5	13	28	110	9.3	38	21	69	75	480	1 500	2 400
Amphipodes	53	ND	90	ND	ND	ND	24	67	13	62	9.5	14	9.5	38	52	130	18	76	52	220	230	1200	4 700	17 000
Sédiments	170	42	1300	112	54	23	98	70	220	120	25	11	120	44	210	110	110	49	120	49	840	210	260	670
Oligochètes	120	ND	510	ND	100	ND	69	75	34	69	11	6.3	19	28	110	110	69	42	81	81	270	1200	5 300	2 000
Amphipodes	260	ND	370	ND	ND	ND	26	110	21	130	9.5	20	17	62	95	180	24	95	35	210	260	1400	5 300	5 200

NA – Non analysé.
ND – Non détecté.
NS – Pas d'échantillon.
D'après Fox et coll. (1983).

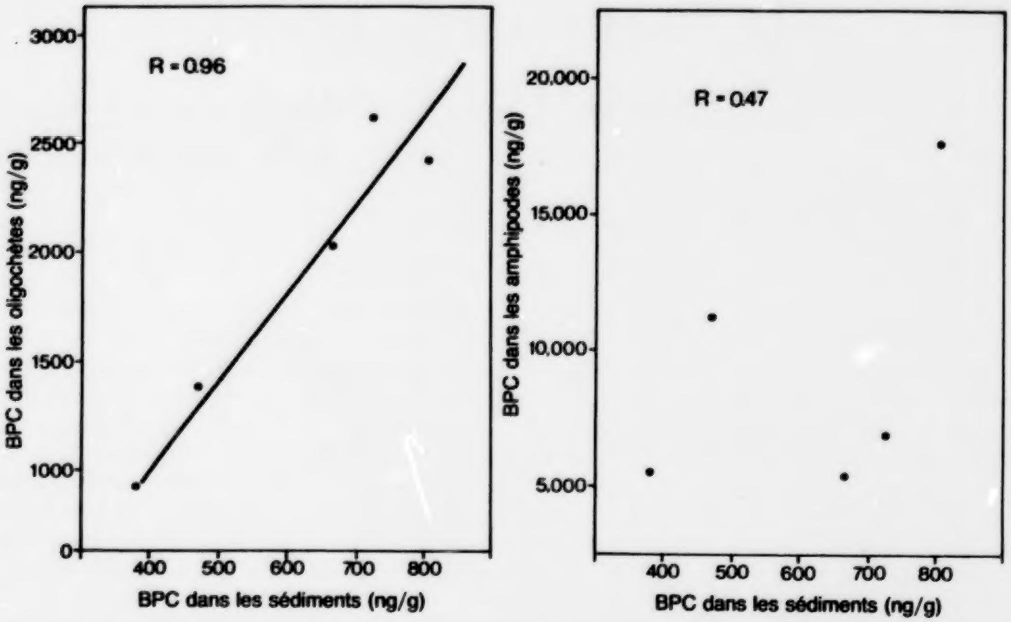

Figure 14. Concentrations (poids sec) de BPC dans les oligochètes et les amphipodes, en fonction des concentrations de BPC (poids sec) dans les sédiments superficiels correspondants, pour cinq sites de prélèvement dans le lac Ontario en juillet 1981 (d'après Fox et coll., 1983).

maximal se produit dans les bassins de sédimentation les plus profonds des Grands lacs, où les sédiments sont les moins consolidés. La bioturbation, qui est donc un processus important après la sédimentation, influence le sort des métaux toxiques et des contaminants organiques persistants associés à des particules, lorsqu'ils ne sont pas d'abord influencés par la volatilisation, la photolyse, la biodégradation ou la photodégradation.

Sly (1983b) a trouvé que les espèces benthiques des eaux peu profondes habitent les parties intérieure et extérieure de la barre de Niagara. Les animaux qui se nourrissent de particules en suspension peuvent accumuler des métaux toxiques et des substances organiques toxiques provenant de particules en suspension qui passent au-dessus de la barre. Dans les eaux plus profondes, la distribution des chironomides et des oligochètes coïncide avec les concentrations les plus élevées de métaux toxiques dans les sédiments de fond et donc également avec les substances organiques toxiques. Ceci est dû au fait que les particules en suspension qui transportent des contaminants sont également les principaux transporteurs de carbone organique et de phosphore biodisponible.

En étudiant séparément les organismes benthiques et les produits chimiques dans des expériences de laboratoire, on peut déduire des relations correctes, bien que simples, dont la valeur est souvent limitée pour les écosystèmes aquatiques réels. La bioaccumulation sur des organismes supérieurs est complexe et influencée par l'incapacité des organismes inférieurs à métaboliser certains produits chimiques alors que les organismes supérieurs en sont capables. La bioaccumulation est un phénomène chimique qui dépend de l'organisme dans un milieu naturel. On ne peut éclaircir la situation réelle, qui est très complexe, qu'en étudiant un large éventail de produits chimiques et d'organismes dans certains sites pollués. Les données du lac Ontario montrent clairement (tableau 1) que les organismes macrobenthiques jouent un rôle important en accumulant les substances organiques toxiques liées à des sédiments et en les transmettant aux prédateurs. Les densités des deux principaux organismes benthiques généralement analysés sont d'environ 50 000/m^2 pour les oligochètes et 1000/m^2 pour les amphipodes dans les zones profondes des Grands lacs (Robbins, 1982). Whittle et Fitzsimons (1983) ont déterminé les concentrations de contaminants associés à des particules dans les amphipodes provenant du bassin Est du lac Érié, au-dessus de la rivière Niagara, provenant du lac Ontario, en face de l'embouchure de la rivière Niagara (tableau 2) et provenant du bassin oriental du lac Ontario; ils ont trouvé que les concentrations dans ces organismes sont nettement plus élevées que les concentrations moyennes dans les sédiments superficiels, pour les mêmes produits chimiques, et aux mêmes endroits.

Tableau 2. Concentrations des BPC et des contaminants organochlorés dans les amphipodes (*Pontoporeia affinis*) provenant des lacs Érié et Ontario (ng/g) (ppM)

Produit chimique	Lac Érié, Est (moyenne)	Lac Ontario, bassin ouest (embouchure riv. Niagara) (moyenne)	Lac Ontario, bassin est (moyenne)
DDT total	110	440	1088
BPC	560	1378	1849
Mirex	ND	228	41
Dieldrine	62	226	376

ND – Non détecté; le mirex n'a pas été détecté dans les sédiments de fond du lac Érié.

D'après Whittle et Fitzsimons (1983).

Les bactéries sont un élément peut étudié intervenant dans les interactions des particules et de l'eau et dans la biodisponibilité des substances organiques toxiques associées aux particules. Dans les sédiments comme dans les sols, les contaminants aquatiques interviennent dans des réactions contrôlées par des facteurs bactériologiques. Les bactéries sont l'aliment de base des détrivores dans les sédiments et peuvent donc constituer la première étape de biopénétration dans la chaîne alimentaire. Comme on l'a mentionné dans la partie I, les bactéries contenues dans la colonne d'eau traversent en général les filtres de 0.45 µm et peuvent être considérées comme appartenant à la phase «aqueuse». La relation entre les coefficients de partage octanol/eau et les coefficients de partage sédiment/eau, avec la substance organique comme fonction de normalisation, peut aussi être liée en partie aux populations de bactéries dans les sédiments et de bactéries à la surface des complexes organiques particulaires.

Les caractéristiques physiologiques et écologiques d'un organisme sont également des facteurs qui interviennent dans la bioaccumulation des contaminants à partir des particules. Par exemple, les oligochètes sont essentiellement des éponges à caractère lipide, qui avalent ou absorbent de grandes quantités de produits chimiques organiques. Des sédiments ayant une teneur élevée en substances organiques naturelles augmentent l'absorption des substances organiques toxiques mais peuvent en même temps réduire la biodisponibilité de certains produits chimiques. Les lacs oligotrophes peuvent donc contenir une réserve plus grande de substances organiques toxiques biodisponibles dans leurs sédiments de fond, qui se traduit par des niveaux de bioaccumulation plus élevés que dans les lacs eutrophes. Certains planctons animaux rejettent des métaux dans leurs excréments, sous forme de complexes organiques qui sont davantage biodisponibles que l'élément ingéré à l'origine; des processus analogues peuvent se produire pour les substances organiques toxiques. Goerke et coll. (1979) ont observé des variations importantes de bioaccumulation dans l'estuaire de la Weser et ont remarqué que la bioabsorption dépendait à la fois des espèces et des composés. Si l'on suppose qu'il y a bio-amplification dans la chaîne alimentaire à des niveaux trophiques supérieurs, il n'est pas évident que cela soit vrai pour les niveaux trophiques inférieurs. Si les ions peuvent compliquer le phénomène de bioaccumulation des substances inorganiques, la bioaccumulation des substances organiques toxiques semble relativement simple. On peut mesurer en laboratoire les taux d'absorption et d'élimination mais nous verrons par la suite que l'on ne mesure en général que les niveaux de résidus après des périodes déterminées.

Si l'absorption de substances organiques toxiques par les organismes aquatiques se fait directement à partir de l'eau (bioconcentration), on doit pouvoir prédire les concentrations dans les organismes à partir des coefficients de partage octanol/eau. L'absorption de chlorophénol par les sangsues d'eau douce (tableau 3) offre un bon exemple de la bioconcentration de produits chimiques solubles. L'importance des cheminements suivis par les aliments benthiques, avec bio-amplification ultérieure constitue un processus séparé, beaucoup plus complexe et influencé par l'organisme. La question de savoir si les organismes aquatiques supérieurs accumulent les produits chimiques orga-

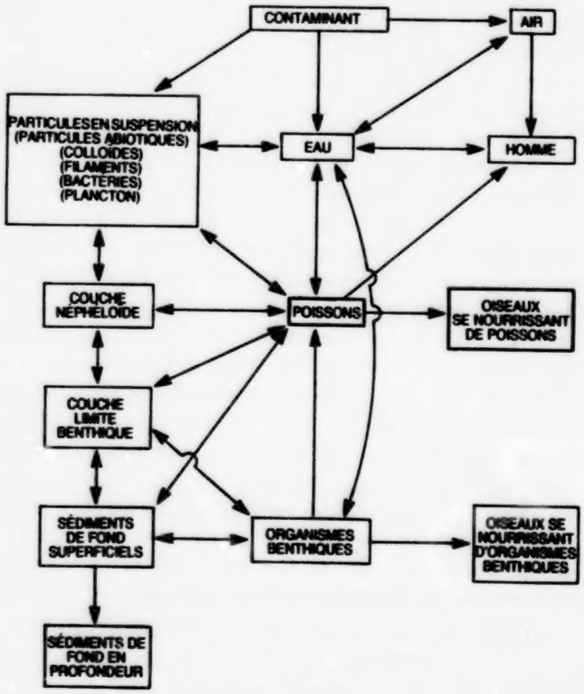

Figure 15. Voies par lesquelles s'effectue la bioabsorption des contaminants particulaires dans l'eau douce.

Tableau 3. Niveaux de chlorophénols dans les sangsues et l'eau provenant de deux sites du ruisseau Canagagigue

Échantillon	Concentration de chlorophénol (ppM)			
	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
Sangsues (*Dina dubia*)	2201	10 262	508	188
Sangsues (*Glossiphonia complanata*)	639	1 688	100	19
Sangsues (*Helobdella stagnalis*)	371	2 461	140	72
Eau	0.065	0.083	0.007	0.005
Sangsues (*Dina dubia*)	1529	4 917	119	35
Sangsues (*Glossiphonia complanata*)	221	640	21	1
Eau	0.014	0.015	0.003	0.003

D'après Metcalfe et coll (1984).

niques toxiques et biodisponibles par bio-amplification ou par bioconcentration (figure 15) est, encore à l'heure actuelle, un sujet de controverse. Jusqu'à présent, les chercheurs ont penché davantage pour la bio-amplification, mais la bioconcentration a tendance à l'emporter depuis peu de temps. La bioconcentration des produits chimiques peut se produire par échange direct entre les particules en suspension et la surface des nageoires ou par décapage des particules lorsqu'elles traversent les voies digestives. Comme on l'a vu auparavant, les particules biotiques et abiotiques dans une colonne d'eau regroupent divers matériaux : argiles et autres particules minérales recouvertes de Fe/Mn ou de substances organiques; agrégats de minéraux précipités; précipités colloïdaux; substances organiques; phytoplancton; zooplancton; bactéries; boulettes fécales. Par définition «opérationnelle», le phytoplancton et le zooplancton sont des particules aquatiques en suspension car ils font partie des matériaux extraits par les centrifugeuses à grande vitesse ou recueillis sur les filtres. On suppose que les boulettes fécales sont l'une des principales sources alimentaires des nettoyeurs benthiques. La biote peut être en fait le composant principal de la charge de particules en suspension. On sait que le phytoplancton et le zooplancton accumulent des substances chimiques organiques toxiques à des concentrations suffisamment élevées pour être mortelles et qu'ils sont souvent utilisés dans les expériences sur la toxicité des métaux et des substances organiques. Les planctons sont essentiellement équivalents à des globules lipides vivants; ils vérifient donc la plupart des prévisions de partage octonol-eau établies pour les produits chimiques organiques toxiques. Les planctons, tout au moins le plancton animal non carnivore, accumulent les produits organiques contenus dans l'eau, vraisemblablement par bioconcentration; mais ils sont de plus une source alimentaire importante pour eux-mêmes. De nombreux planctons animaux se nourrissent de phytoplanctons et d'autres planctons animaux. Pour les organismes supérieurs, en particulier de nombreuses espèces ichtyologiques, les planctons peuvent constituer une source particulaire importante de produits chimiques toxiques. On a suggéré que l'effet de la bioabsorption des produits chimiques organiques toxiques pouvait être la cause des variations de composition des espèces d'algues dans certains écosystèmes pollués. Dans les systèmes oligotrophes, dont les densités d'algues et de planctons animaux sont bien inférieures, la matière alimentaire est moins abondante. On a fortement tendance à penser que si l'on ajoute une même charge de contaminants à un système oligotrophe, par comparaison à un système eutrophe, on peut constater une concentration plus élevée dans les particules biotiques en suspension. Des recherches complexes sur le phytoplancton et le zooplancton sont entreprises dans le cadre d'études sur l'eutrophisation. Elles visent à expliquer les variations de composition et de densité des espèces en fonction des processus qui affectent la productivité ou des concentrations de diverses substances nutritives et d'éléments à l'état de trace. Ces recherches n'ont pas été étendues jusqu'aux produits chimiques toxiques dont l'analyse est plus complexe. Elles sont limitées aux études géochimiques, chimiques ou tout simplement aux études sur la qualité de l'eau. Il devient nécessaire d'entreprendre des recherches approfondies sur le phytoplancton et le zooplancton, étant donné la complexité des voies aquatiques empruntées par les contaminants toxiques et le rôle éventuel des particules biotiques dans la colonne d'eau. Ces recherches combinent les effets à divers niveaux trophiques avec les processus de bioconcentration et de bio-amplification des contaminants dans : des cuves de décantation en laboratoire; des coraux lacustres; des expériences portant sur l'ensemble d'un lac; des écosystèmes aquatiques pollués.

Recyclage physique des contaminants associés à des particules

Le recyclage physique des particules est un élément très important de toute étude sur le sort des contaminants. Les principaux processus physiques qui interviennent sont :

a) la resuspension des sédiments dans les rivières ou les lacs;

b) le transport par charriage;

c) les taux et processus de sédimentation;

d) les configurations de circulation de sédiment dans les lacs de grande superficie;

e) l'érosion des berges des lacs et des réservoirs de retenue;

f) l'érosion en aval des réservoirs;

g) la formation et le déplacement des dunes.

Pour décrire correctement la production et le transport des particules en suspension, et donc le rôle des particules dans le sort des contaminants, il est essentiel de tenir compte de certaines forces physiques, comme la force de Coriolis dans les lacs de grande superficie, les vagues ou courants créés par le vent, et les processus hydrauliques comme le transport sous la glace des particules en suspension.

L'écoulement d'une rivière est un paramètre essentiel qu'il faut connaître en détail, tout comme la durée du trajet, lorsqu'on fait des prélèvements et des analyses. Turk (1980) donne l'exemple de concentrations de BPC en fonction de l'écoulement dans le fleuve Hudson, très contaminé. Dans ce fleuve, les BPC sont rejetés de façon uniforme et continue par les sédiments de fond dans les eaux surjacentes. Pour des valeurs d'écoulement inférieures à la valeur médiane, les concentrations de BPC augmentent lorsque l'écoulement diminue. Pour des débits supérieurs à la valeur médiane, les concentrations augmentent lorsque le débit augmente (figure 16). On observe le même phénomène pour les concentrations de Hg en fonction du débit dans la rivière Wabigoon, dans le nord-ouest de l'Ontario. Dans les deux cas, lorsque le débit diminue, la dilution est réduite et les concentrations augmentent. Par contre, lorsque le débit augmente, il y a resuspension des sédiments de fond et les concentrations «dans l'eau brute» augmentent. On doit déterminer le rapport entre le débit croissant et le transport des contaminants d'une part, en fonction du débit décroissant, de la sédimentation et du dépôt d'autre part. La resuspension des sédiments de fond causée par le vent est un phénomène bien connu dans les petits lacs peu profonds. Mais dans les lacs plus vastes, ce n'est que tout récemment qu'a été découverte la présence de sédiments en resuspension dans les bassins profonds. Le lac Ontario en est peut-être l'exemple le mieux documenté (Sandilands et Mudroch, 1983). Le sort ultime des contaminants dans ce type de vastes lacs est étroitement lié au sort ultime des particules en resuspension.

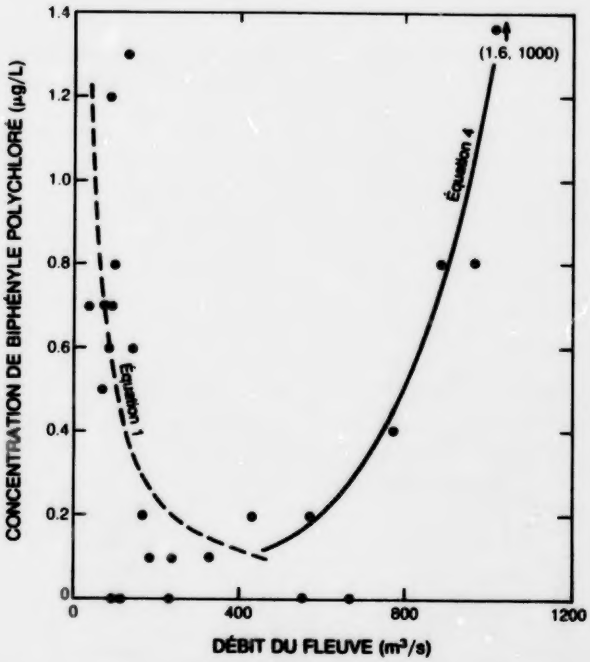

Figure 16. Concentration de BPC en fonction du débit, fleuve Hudson à Schuylerville (d'après Turk, 1980).

RECYCLAGE DES SUBSTANCES ORGANOMÉTALLIQUES (Hg) DANS LE RÉSEAU DE LA RIVIÈRE WABIGOON

L'assainissement des écosystèmes aquatiques pollués au mercure est très lent, même lorsque toutes les sources de

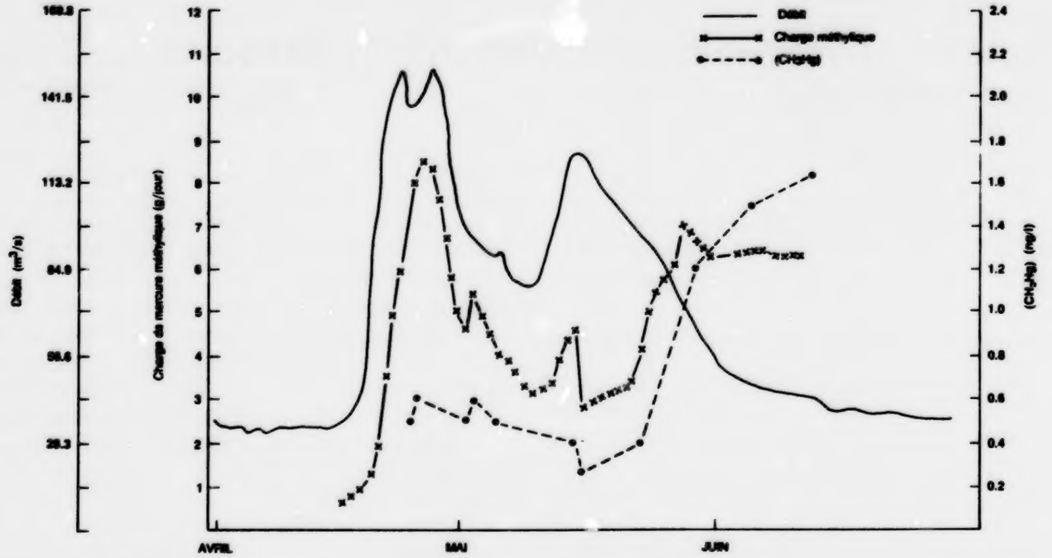

Figure 17. Données sur les charges de mercure méthylique et le débit pendant le dégel du printemps 1979, rivière Wabigoon à l'entrée du lac Clay (d'après Parks et coll., 1984).

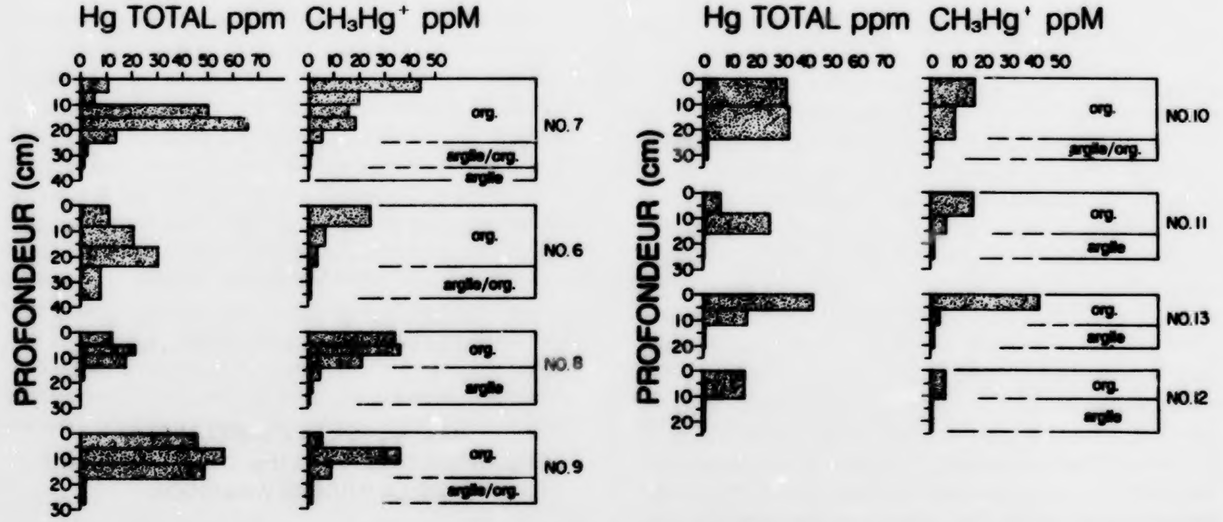

Figure 18. Distributions de Hg total et de CH_3Hg dans des carottes de sédiments prélevées juste en aval de Dryden (d'après Jackson, 1980).

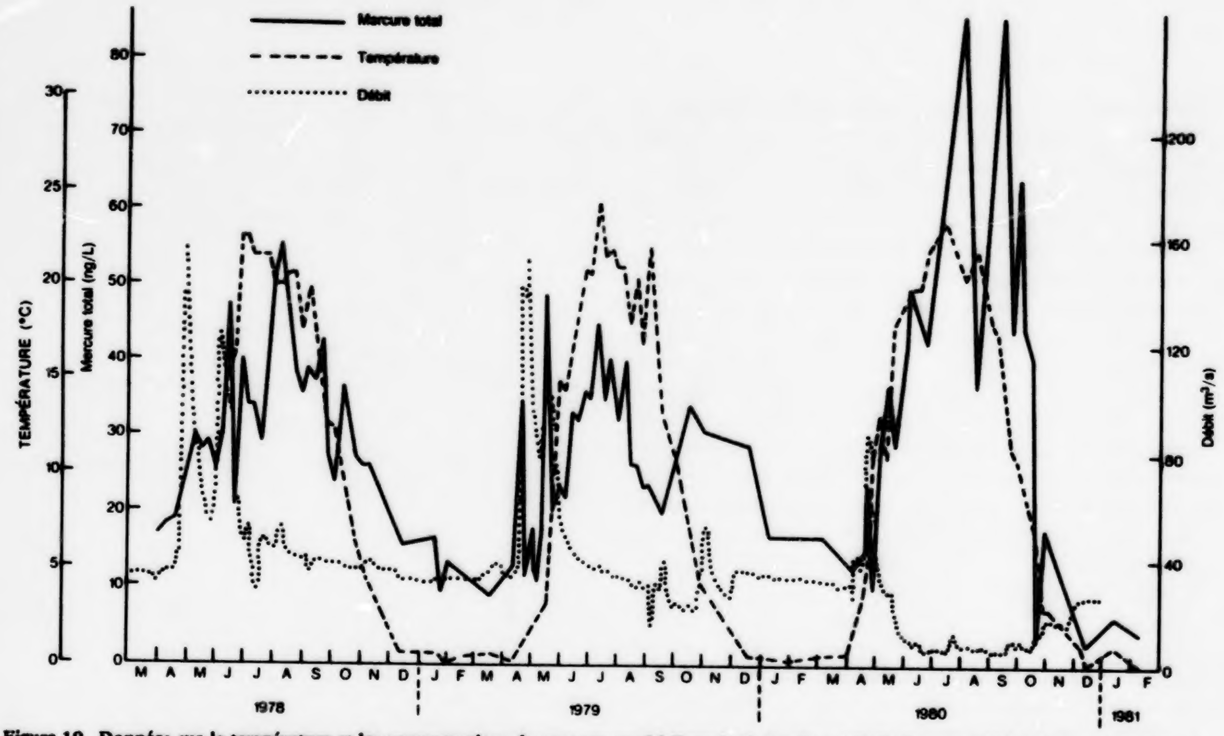

Figure 19. Données sur la température et les concentrations de mercure total à l'entrée du lac Clay à Quibell, mars 1979 à février 1981 (d'après Parks et coll., 1984).

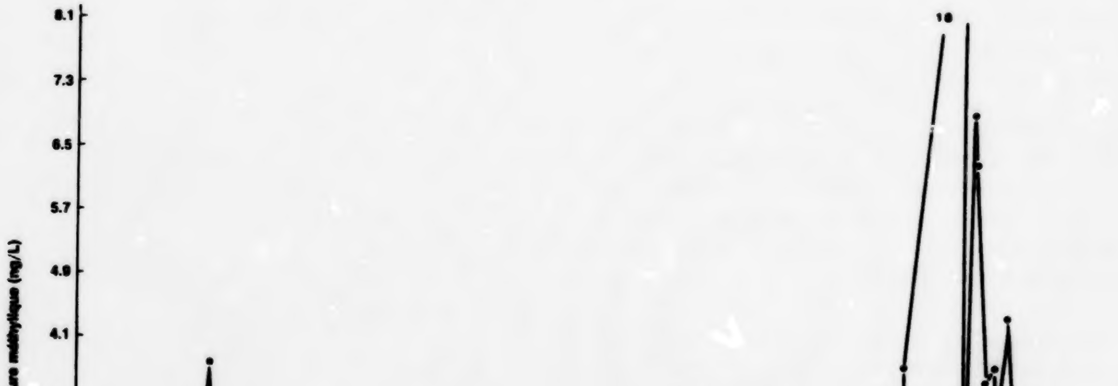

Figure 20. Concentrations de mercure méthylique, à l'embouchure de la rivière Wabigoon dans le lac Clay, mars 1978 et novembre 1980 (d'après Parks, 1984).

pollution ont été éliminées, à cause de l'introduction du mercure associé à des particules dans ces écosystèmes. Dans la rivière Wabigoon, polluée au mercure et située dans la région nord-ouest de l'Ontario (Allan et coll., 1984), la charge de mercure méthylique dépend du débit (figure 17) et atteint des valeurs élevées lorsque le débit est élevé, à cause de la resuspension et du transport des sédiments contaminés. Les concentrations de mercure méthylique restent toutefois relativement faibles dans les périodes de fort débit; c'est au cours de l'été, lorsque le débit est faible, que l'on observe les concentrations les plus élevées de cette forme très toxique de mercure (figure 17). Bien que les concentrations de mercure total dans les carottes de sédiments soient situées profondément dans les sédiments, près de la source initiale, les concentrations de mercure méthylique aux mêmes endroits sont toujours plus élevées dans les sédiments superficiels (figure 18), ce qui indique un recyclage dans les eaux surjacentes.

Sur une période de trois ans, les concentrations de mercure total les plus élevées ont été observées au milieu et à la fin de l'été dans la rivière Wabigoon; le faible débit de la rivière à cette époque ne peut être à l'origine des concentrations élevées, plus étroitement liées à la température de l'eau (figure 19). En 1980, le mercure total dans la colonne d'eau dépassait 80 ng/L. La concentration de mercure méthylique avait la même configuration avec des valeurs maximales de 18 ng/L en 1980 (figure 20). On peut observer une corrélation générale entre le mercure méthylique et le mercure total dans tout le réseau rivière/lac (figure 21). Dans les bras de la rivière Wabigoon, le mercure des sédiments est régénéré par resuspension. Dans les lacs du réseau, cette régénération est mise en évidence par une accumulation de mercure méthylique dans les eaux lacustres inférieures (figure 22). Le mercure interne et la régénération du mercure méthylique ont donc ralenti le processus de dépollution de la rivière Wabigoon.

On a pu établir une relation entre une première chute rapide des concentrations de mercure dans les muscles abdominaux des écrevisses (figure 23) et l'élimination de la source polluante en 1970. Les diminutions plus lentes observées plus récemment sont dues au recyclage du mercure associé aux sédiments de fond. La chute rapide initiale traduit l'énorme capacité d'un écosystème contaminé à se débarrasser de produits chimiques persistants en les enterrant dans les sédiments de fond des rivières et des lacs, comme on l'a vu à la partie I. Par contre, les diminutions plus lentes des concentrations de mercure dans les écrevisses prouvent que le recyclage à partir des mêmes sédiments de fond retarde le retour aux conditions naturelles. Le brochet prédateur, qui est au sommet de la chaîne alimentaire dans le réseau Wabigoon, indique également une diminution nette des concentrations de mercure (figure 24).

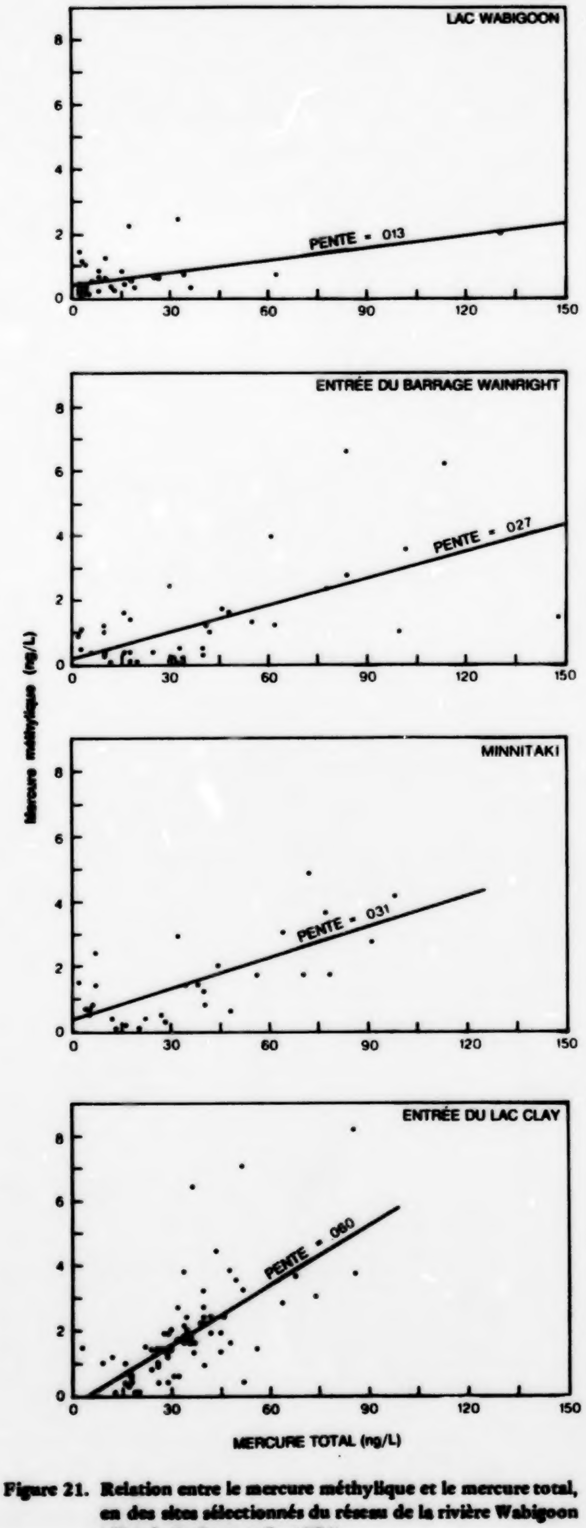

Figure 21. Relation entre le mercure méthylique et le mercure total, en des sites sélectionnés du réseau de la rivière Wabigoon (d'après Parks et coll., 1984).

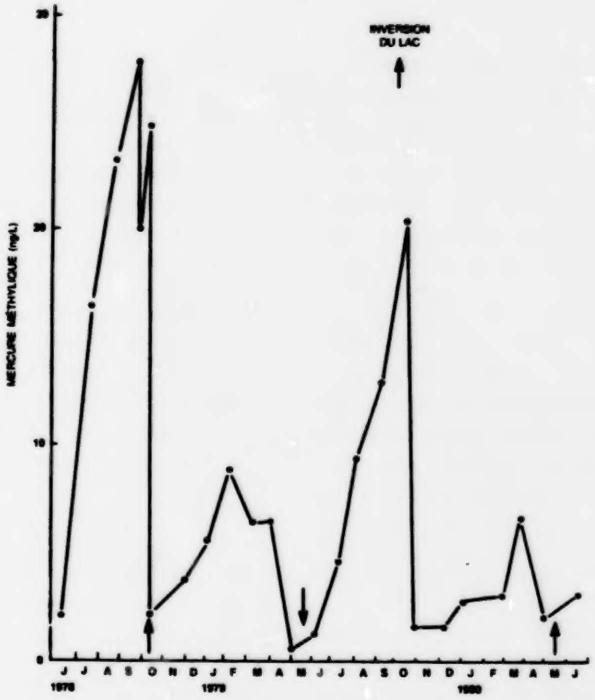

Figure 22. Concentrations de mercure méthylique, bassin ouest du lac Clay, à 1 m au-dessus du fond, juin 1978 à juin 1980 (d'après Parks et coll., 1984).

Figure 23. Moyenne, écart-type et intervalle de la concentration de mercure dans les muscles abdominaux d'écrevisses de plus de 65 mm de long, lac Clay, 1970 à 1981 (Allan et coll., 1984).

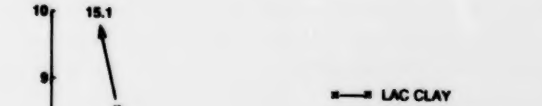

Figure 24. Concentration du mercure dans des brochets de 60 cm provenant de trois lacs du réseau Wabigoon/English/Winnipeg, 1971 à 1982. La ligne pointillée représente la moyenne de quatre sites de contrôle du réseau (d'après Bishop et Neary dans le cadre de l'étude d'Allan et coll., 1984).

On constate que l'amélioration est la plus rapide dans les lacs dont les sédiments de fond étaient les plus gravement contaminés par le mercure, que même après douze ans, une régénération interne de mercure associé à des particules maintient les concentrations bien au-dessus de celles observées dans le brochet des lacs de la région qui ne font pas partie du même réseau. De plus, les lacs où les concentrations de mercure dans les sédiments superficiels sont actuellement les plus élevées sont ceux où les brochets ont les niveaux de mercure les plus élevés. De telles relations entre certaines biotes et les concentrations de mercure total dans les sédiments superficiels (figure 25) indiquent qu'il y a interaction du mercure particulaire et de la biote. L'écrevisse, qui est directement associée aux particules en suspension, a une concentration de mercure plus élevée que le brochet qui se trouve au sommet de la chaîne alimentaire. On observe la même relation positive pour le mercure total et, dans une moindre mesure, pour le mercure méthylique dans l'eau, en ce qui concerne la concentration de mercure dans le même type de biote.

RECYCLAGE DES PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES TOXIQUES DANS LE LAC ONTARIO

Dans les lacs de grande superficie, les réservoirs profonds et les estuaires, la resuspension peut produire des couches denses et troubles appelées «couches néphéloïdes». Ces couches sont composées de : particules de la taille des particules d'argile; débris biologiques; particules en agrégats. Les premières recherches portant sur une couche néphéloïde dans les Grands lacs ont été faites dans le lac Michigan (Chambers et coll., 1980). La couche néphéloïde a une épaisseur d'environ 10 m au pied de la pente des berges et devient de plus en plus mince vers le large. Dans le lac Michigan, les vagues internes le long de la surface thermocline et les courants engendrés par le vent sont considérés comme les principales causes de resuspension des particules. L'épaisseur de la couche néphéloïde augmente avec la profondeur du lac. De grandes quantités de contaminants associés à des sédiments de fond sont soumises à une resuspension dans les eaux surjacentes. La colonne d'eau du lac est ainsi périodiquement exposée à des contaminants d'abord sédimentés, ce qui augmente le délai nécessaire pour que les contaminants soient enfouis définitivement et éliminés de la chaîne alimentaire. En 1982, une couche néphéloïde beaucoup plus épaisse que celle du lac Michigan a été découverte dans le lac Ontario (Sandilands et Mudroch, 1983; Charlton, 1983). Les profils obtenus par transmissomètre (figure 26) en 94 stations du lac Ontario ont révélé une couche de turbidité sur l'ensemble du fond du lac à des profondeurs supérieures à 60 m. La figure 27 donne l'épaisseur de la couche néphéloïde dans le lac Ontario, du 10 au 14 août 1981 (Sandilands et Mudroch, 1983). Cette couche était devenue de plus en plus épaisse au cours de l'automne. La découverte de cette couche de

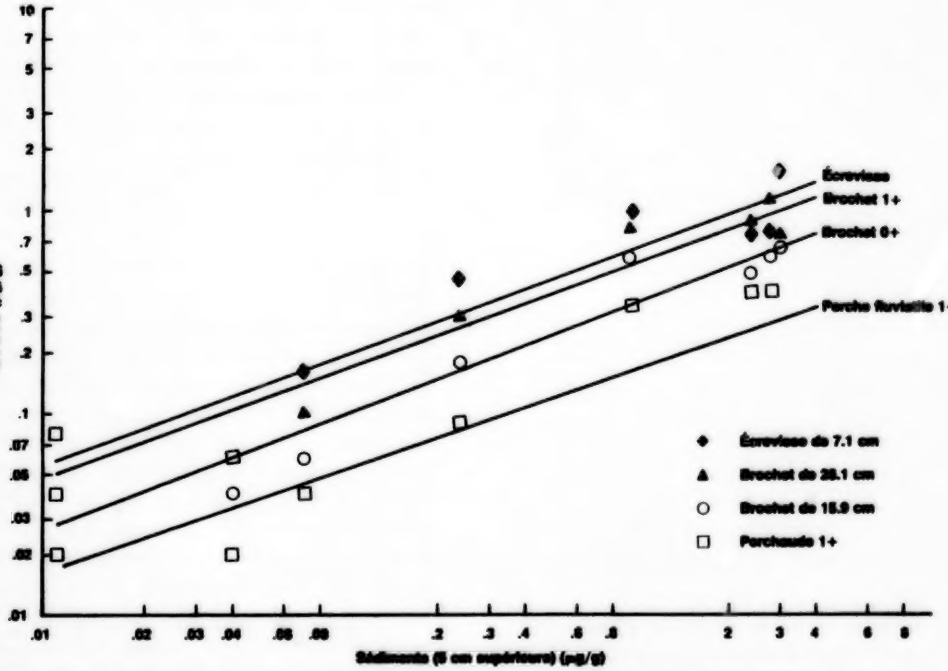

Figure 25. Relation entre les concentrations de mercure total dans certaines biotes et les concentrations dans les sédiments superficiels, réseau Wabigoon/English, 1979 à 1981 (d'après Parks et coll., 1984).

turbidité dans le lac Ontario a mené les chercheurs à réévaluer la resuspension des sédiments et à la considérer comme un processus physique important à long terme pour le recyclage des contaminants organiques dans le lac. Charlton (1983) a utilisé des réseaux de trappes à sédiments suspendues (figure 28) pour démontrer la corrélation existant entre les concentrations des particules en suspension et les profils de transmissomètre. Les contaminants peuvent subir une désorption à partir des particules en resuspension, ou être absorbés avec ces particules. D'autre part, les particules de la couche néphéloïde peuvent offrir une surface plus grande pour l'absorption des contaminants, ce qui peut éventuellement donner des taux de sédimentation plus élevés et accélérer l'enfouissement des contaminants. Dans leurs expériences réalisées sur des lacs artificiels, Millard et coll. (1983) ont découvert que les BPC semblent pouvoir passer directement des sédiments inorganiques aux algues; mais on n'a pas déterminé avec certitude l'étendue de la bioabsorption directe pour les contaminants associés aux particules. Sandilands et Mudroch (1983) ont trouvé que les concentrations de plomb et de zinc dans les particules en suspension de la couche néphéloïde étaient les mêmes que celles observées dans les sédiments de fond aux mêmes sites, tandis que les concentrations de Hg, Cr, Co, Cu, As et Ni étaient inférieures.

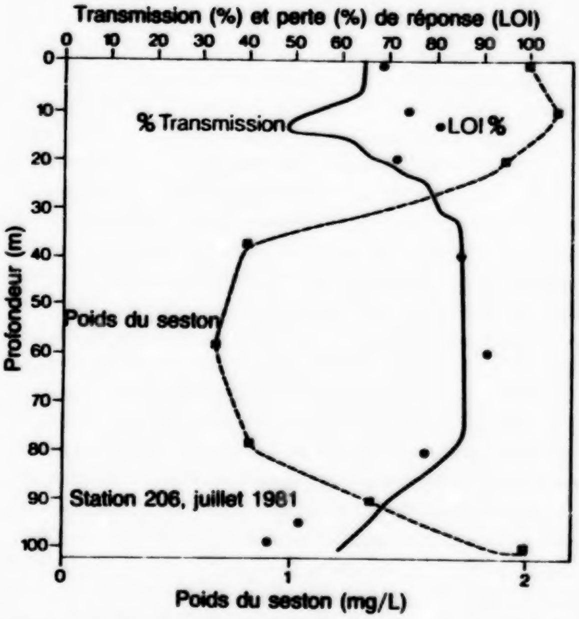

Figure 26. Profils verticaux du pourcentage de transmission et de la concentration du seston (mg/L de poids sec et perte (%) de réponse LOI) (d'après Charlton, 1983).

Oliver et Charlton (1984) ont étudié la contribution relative des contaminants organiques dans les particules (de l'épilimnion) qui subissent une sédimentation et dans celles (du fond) qui subissent une resuspension, à divers niveaux de la couche néphéloïde. Ayant utilisé des trappes à sédiments pour recueillir les particules servant aux analyses, ils ont découvert qu'une quantité importante de particules en suspension dans les eaux les plus profondes du lac Ontario près de la rivière Niagara et à toutes les profondeurs au large provenait de sédiments de fond en resuspension. Toutefois, la composante biotique des particules piégées dans les trappes à sédiments a donné une corrélation médiocre entre les coefficients de partage sédiments/eau déduits des données sur le terrain et ceux prédits en laboratoires pour les chlorobenzènes, à partir de la solubilité dans l'eau ou des coefficients de partage octanol/eau.

Figure 27. Épaisseur de la couche néphéloïde (m), 10 au 14 août 1981 (d'après Mudroch et Sandilands, 1983).

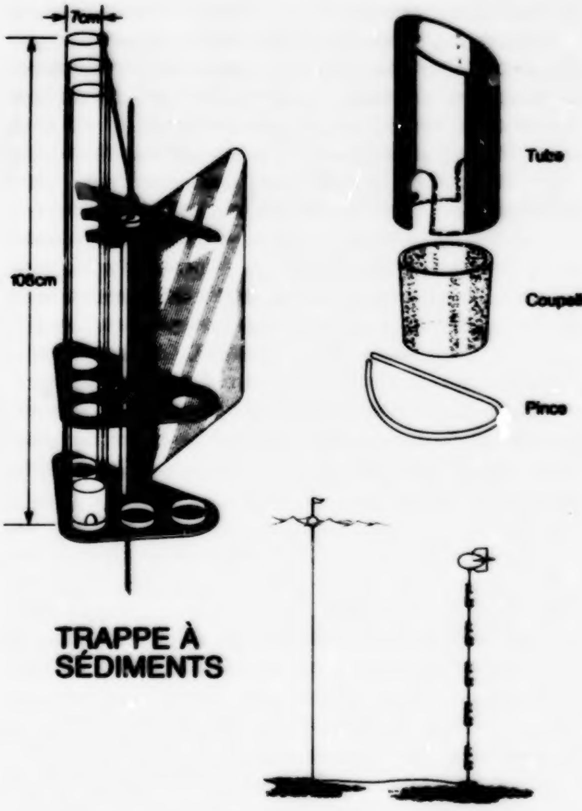

Figure 28. Modèle de trappe à sédiments et disposition des trappes sous les bouées (d'après Charlton, 1983).

Dans le lac Michigan, la couche néphéloïde (Chambers et Eadie, 1981) se crée pendant la formation de la barre thermique et son déplacement progressif vers le large. Des travaux récents ont montré que pendant des hausses prononcées de débit, les matériaux en suspension peuvent être réintroduits dans les zones proches du rivage. Dans les lacs de grande superficie comme le lac Ontario, les vents extrêmes sévissant à certaines périodes peuvent incliner considérablement la surface thermocline et exposer aux vents les eaux froides des couches inférieures du lac et la couche néphéloïde qui leur est associée (figure 29). Les sédiments de fond en suspension peuvent être considérables en hiver lorsque le lac est isotherme et que les courants pénètrent en profondeur.

Il peut y avoir bioconcentration des contaminants par ingestion de particules en suspension, de complexes organiques-polluants (colloïdaux-filamenteux) et d'aliments contaminés ou par sorption passive à partir de la surface des particules. Dans le lac Ontario comme dans d'autres lacs, les principales sources de flux de contaminants particulaires, mises à part les sources atmosphériques, sont les suivantes : les sédiments provenant des affluents; les sédiments provenant de l'érosion des berges; les sédiments de fond en resuspension; les particules produites dans les lacs. Les organismes éliminent les contaminants par les sécrétions qu'ils rejettent, sous forme de filaments, de liquide exuvial, ou de boulettes fécales. La bioconcentration de produits chimiques organiques par le plancton animal peut donner des concentrations élevées de contaminants dans les boulettes fécales. En tombant vers le fond du lac, celles-ci peuvent encore fixer des polluants hydrophobes. Diverses quantités de contaminants différents pénétrant dans le lac Ontario sont adsorbées à divers degrés par les particules.

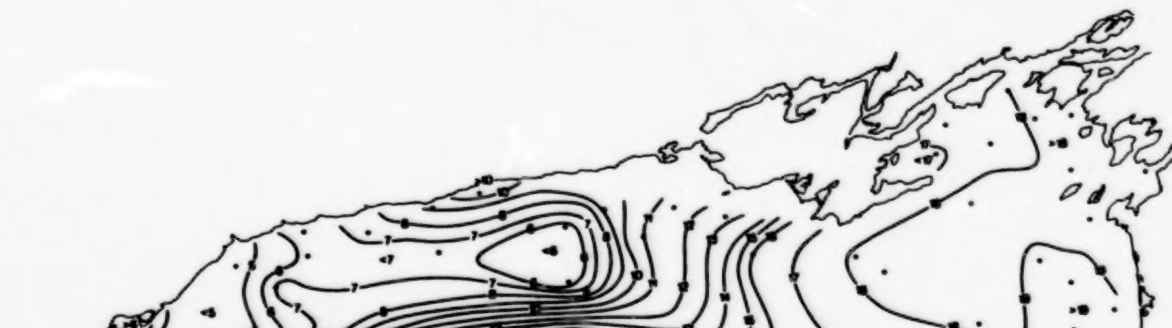

Figure 29. Lac Ontario : température (°C) à 20 m de profondeur, 7 au 11 septembre 1976 (d'après Dobson, 1984).

Les contaminants solubles pénétrant dans le lac peuvent subir une adsorption sur les charges élevées de particules en suspension produites par érosion des berges ou par resuspension des sédiments de fond, ou encore par accroissement de la productivité biologique. La plupart de ces particules sont recueillies dans les trappes à sédiments (Charlton, 1983).

À 20 m de profondeur dans le lac Ontario, les concentrations de contaminants organiques dans les particules sont plus élevées au large que dans les stations près du rivage, probablement à cause de la bioaccumulation de seston, suivie par la sédimentation. Mais l'effet de la rivière Niagara est très sensible lorsqu'on calcule le flux descendant des produits chimiques à partir des échantillons prélevés dans les trappes à sédiments. Pour le HCB, on a trouvé par exemple des flux de 8 ng/m^2/jour au large par rapport à 160 ng/m^2/jour près du rivage, pour des sites proches de l'embouchure de la rivière Niagara. En plein lac, on observe une variation considérable des flux descendants des contaminants. Bien qu'on ait détecté de nombreux contaminants organochlorés dans les trappes, les benzènes chlorés (CB) sont prédominants. Les concentrations dans les trappes plus profondes sont assez élevées pour les BPC, le HCB et le mirex, qui font tout trois l'objet d'une forte répartition sur les sédiments de fond. Oliver et Charlton (1984) ont réussi à séparer les données provenant de détritus de rivières, de sédiments en resuspension et d'argiles de berges non contaminées, en comparant les rapports des concentrations de divers produits chimiques organiques toxiques dans les particules en suspension de la rivière Niagara et dans les sédiments superficiels du lac Ontario, avec les rapports de concentration dans les particules recueillies dans les trappes à sédiments. Les analyses de carottes de sédiments ont montré que les charges des isomères de benzènes chlorés ont varié au cours des dernières années, ce qui prouve que certains rapports correspondent aux données actuelles, tandis que d'autres correspondent aux sédiments en resuspension. Les rapports présumés de sédiments en resuspension ont été obtenus en prélevant des carottes, en les agitant doucement pour produire un nuage de particules en suspension, puis en recueillant et en analysant ces substances en resuspension. Les particules des trappes à sédiments ont été prélevées à une station située à 10 km au large de l'embouchure de la rivière Niagara. Pour certains produits chimiques, les particules recueillies en profondeur avaient des concentrations proches de celles dans les sédiments de fond (tableau 4) dans le bassin Niagara du lac Ontario. Les quantités de particules qui se déposent et leur concentration chimique permettent de calculer les flux descendants nets des contaminants. La plupart des valeurs obtenues, au moins pour les sites les plus profonds, sont de l'ordre de quelques centaines de nanogrammes par mètre carré par jour. Le mirex a été introduit dans le lac Ontario par la rivière Niagara au cours des années 1970. La production et l'utilisation de mirex sont limitées depuis 1976 et les concentrations actuelles sur les particules en suspension dans la rivière Niagara sont très faibles. Les concentrations élevées de mirex observées dans plusieurs trappes à sédiments, au large et en profondeur, sont peut-être le meilleur signe du recyclage physique continuel des contaminants par resuspension des sédiments. Oliver et Charlton (1984) ont calculé les contributions en pourcentage des sédiments aux particules sédimentées à diverses profondeurs (tableau 5). La contribution par les sédiments de fond est plus élevée au milieu du lac que dans la zone où des particules en suspension sont directement introduites par la rivière Niagara.

Tableau 4. Concentration de produits chimiques organiques dans certains sédiments en suspension, en fonction de la profondeur (ng/g)

Produit chimique	Profondeur dans le lac			Sédiments du fond du lac
	20 m	40 m	68 m*	
BPC 40	1.4	2.7	2.8	23
BPC 153	8.3	10.0	14.0	23
PCT	2.7	5.2	31	32
Mirex	12	19	50	48
1,2,4,5-TECB	13	16	26	68
1,2,4-TECB	38	36	48	110
HCB	31	35	96	110
γ-BHC	ND	ND	1.7	1.1

*À 2 mètres au-dessus du fond du lac.

D'après Oliver et Charlton (1984).

Tableau 5. Contribution (%) des contaminants provenant de la resuspension des sédiments de fond

Site	Profondeur (m)	Sédiments de fond (%)
Près de l'embouchure de la rivière Niagara	20	0
	40	0
	60	22
	68	41
Centre du bassin Niagara dans le lac Ontario	20	62
	40	57
	80	48
	90	70
	98	52

D'après Oliver et Charlton (1984).

Bioaccumulation : un indicateur de la biodisponibilité des contaminants associés à des particules

Les concentrations des produits chimiques organiques dans la biote nous renseignent sur le degré de biodisponibilité de divers produits chimiques. Les processus de bioabsorption dépendent de nombreux facteurs, qui comprennent : la température; la lumière; la teneur en oxygène dissous; les concentrations d'autres contaminants; la durée d'exposition; la disponibilité de sources alimentaires; le nombre d'espèces; les prédateurs; les parasites et pathogènes; les taux d'épuration; le poids des organismes; l'adiposité; la composition génétique. Ces facteurs et paramètres sont rarement mesurés en même temps que les concentrations de contaminants, ce qui signifie que l'on ne peut faire qu'une comparaison générale et qualitative de la plupart des données disponibles. Néanmoins, les ouvrages publiés sur le sujet contiennent de nombreux exemples de concentrations de contaminants environnementaux dans la biote et dans les milieux aquatiques abiotiques associés. Ce type d'information est directement lié à la biodisponibilité des contaminants associés à des particules. Il est évident que si l'on trouve des contaminants dans les organismes qui vivent dans des sédiments contaminés ou en association avec des particules contaminées en suspension, on a alors des indices du degré de biodisponibilité de ces produits chimiques. Pour étudier la biodisponibilité et le processus connexe de bioaccumulation, il faut avoir des renseignements détaillés sur les relations entre les espèces présentes dans une chaîne alimentaire aquatique, ou bien entreprendre les études permettant d'obtenir ces renseignements.

BIODISPONIBILITÉ POUR LES ORGANISMES BENTHIQUES ET LES PLANCTONS

Dans le lac Ontario, les sites en eaux profondes sont ceux où les organismes benthiques sont les moins nombreux et les moins variés (Nalepa et Thomas, 1976). En eau profonde, les amphipodes sont prédominants dans la communauté benthique et constituent environ 60 % de la totalité des organismes présents. Les amphipodes présents en eau profonde sont le *Pontoporeia affinis*, alors que le *Gammarus fasciatus* est prédominant en eau peu profonde. C'est aussi dans les eaux profondes que l'on trouve des chironomides avec des *Stylodrilus heringianus* (oligochètes), qui remplacent le *Tubifex tubifex*, oligochète prédominant dans les eaux de profondeur intermédiaire. Le *Limnocalanus macrurus* et le *Senecella calanoides*, qui sont deux copépodes, passent une partie de leur vie dans les sédiments de fond. Dans la colonne d'eau, la population de plancton animal est dominée par la crevette *Mysis relicta* (Carpenter et coll., 1974) qui reste au fond du lac ou légèrement au-dessus, où elle est en contact avec les concentrations les plus élevées de sédiments en resuspension dans la couche néphéloïde. Dans le lac Ontario, l'abondance de ces crevettes atteint un maximum en août, qui correspond à 113/m^2 dans les zones centrales du lac.

Pour des chercheurs non spécialisés en limnologie, il est souvent difficile de comprendre comment s'effectue dans le corps humain la bioaccumulation des contaminants qui semblent principalement associés à des particules (sédiments) dans les systèmes aquatiques. Les spécialistes de l'environnement entendent souvent dire, qu'après tout, «personne ne mange des sédiments». Nous les absorbons pourtant indirectement, car de nombreux organismes benthiques directement exposés aux contaminants contenus dans les sédiments de fond font souvent partie de plusieurs chaînes alimentaires menant jusqu'aux produits consommés par l'homme. La biote des sédiments de fond se trouve à trois niveaux trophiques :

a) principale production par les bactéries chimiosynthétiques;

b) oligochètes, détrivores chironomides et saprophytes;

c) chironomides et amphipodes carnivores.

Dans le lac Ontario, les vers prédominants sont les détrivores qui creusent des tunnels et absorbent des matériaux «anciens» situés entre 2 et 5 cm de profondeur dans les sédiments (Gardner et coll., 1983). On trouve des chironomides détrivores aussi bien que prédateurs. Les chironomides détrivores absorbent en général les particules en suspension qui se déposent, y compris les boulettes fécales ou les sédiments fraîchement déposés près de la surface séparant l'eau des sédiments. On trouve le *Microspectra sp.* dans des zones où la sédimentation est élevée. L'amphipode prédominant dans le lac Ontario (*Pontoporeia affinis*) est un ver qui creuse des tunnels peu profonds. La crevette *Mysis relicta* est un prédateur qui se nourrit en grande

partie de particules biotiques (phytoplancton et plancton animal de petite taille). Les gastropodes se nourrissent de détritus tandis que les pélécypodes d'eau douce sont des animaux filtreurs. Par leurs habitudes alimentaires variées, tous ces organismes benthiques transmettent directement les contaminants associés à des particules aux niveaux inférieurs de la chaîne alimentaire biotique. L'impact des organismes benthiques sur la chaîne alimentaire dépend des cycles de vie de ces organismes. Les oligochètes restent en permanence dans les sédiments de fond, tandis que les chironomides ne restent dans les sédiments de fond que lorsqu'ils sont à l'état de larve et se dispersent lorsqu'ils atteignent l'âge adulte. Les amphipodes passent par une phase migratoire et risquent d'être rapidement dispersés par les courants. Les mysides suivent une migration quotidienne entre la surface des sédiments de fond et des profondeurs relativement faibles (20 m) et sont également transportés facilement et rapidement par les courants. Sly (1983a) a établi une chaîne alimentaire hypothétique pour le lac Ontario, indiquant la relation entre les organismes benthiques et les poissons vivant près des sédiments de fond ou dans ces sédiments (figure 30). Dans le lac Ontario, la truite fardée transporte des quantités de produits chimiques organiques, comme le mirex et la dioxine, qui font l'objet d'une forte répartition sur les sédiments. Pour ces produits chimiques, la bioaccumulation s'effectue, au moins en partie, à partir des sédiments de fond et des particules biotiques et abiotiques en suspension. Plus une espèce pélagique dépend des organismes benthiques pour se nourrir, et plus il est probable qu'il y ait bioaccumulation de contaminants organiques hydrophobes associés à des sédiments, dont la plupart sont aussi les plus toxiques, étant donné leur structure chimique. De même, les espèces de poissons qui se nourrissent d'organismes benthiques, ou leurs prédateurs, sont celles qui mettent le plus de temps à se débarrasser de la contamination.

Une relation directement inverse a été démontrée en laboratoire entre les coefficients de partage octanol-eau et les solubilités des produits chimiques organiques dans l'eau. On a montré que la bioconcentration par la truite arc-en-ciel est fonction inverse de la solubilité du produit chimique dans l'eau (Chiou et coll., 1977) (figure 31). Dans le lac Ontario, Borgman et Whittle (1983) ont trouvé que le logarithme de la concentration de DDT dans diverses biotes est proportionnel au logarithme de leur poids sec (figure 32). Harding et Phillips (1978) ont démontré qu'il y avait transfert direct de contaminants organiques entre les particules en suspension et la biote. Il y a sorption des produits chimiques organiques sur la surface des nageoires

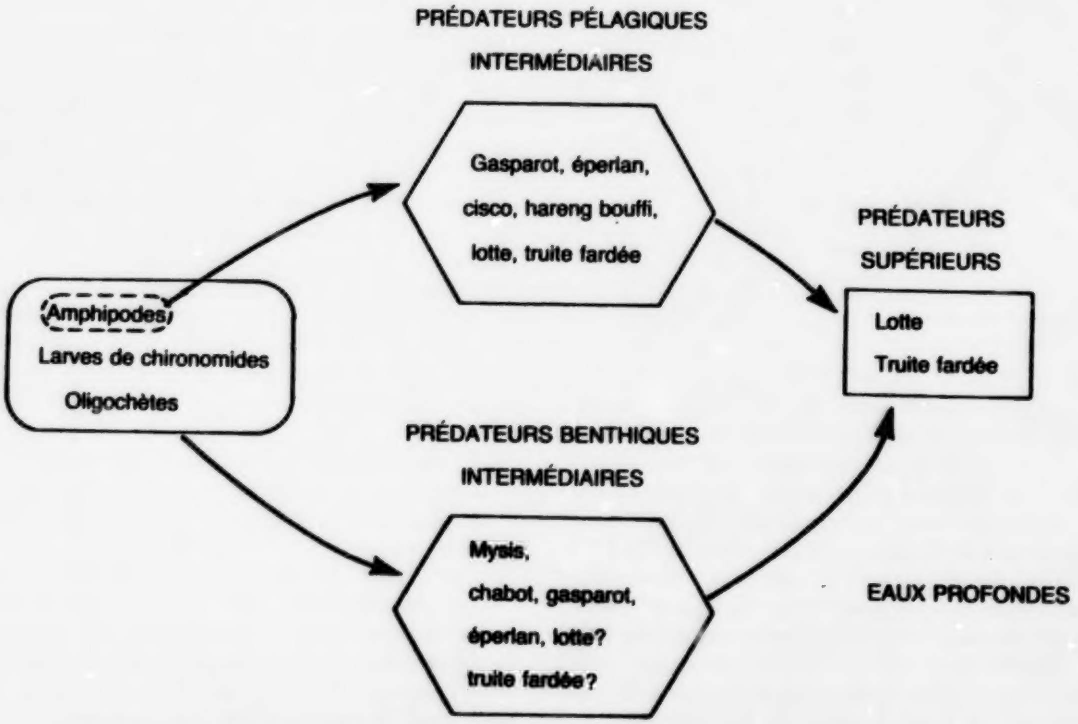

Figure 30. Chaîne alimentaire dans les eaux profondes du lac Ontario (d'après Sly, 1983a) (manuscrit).

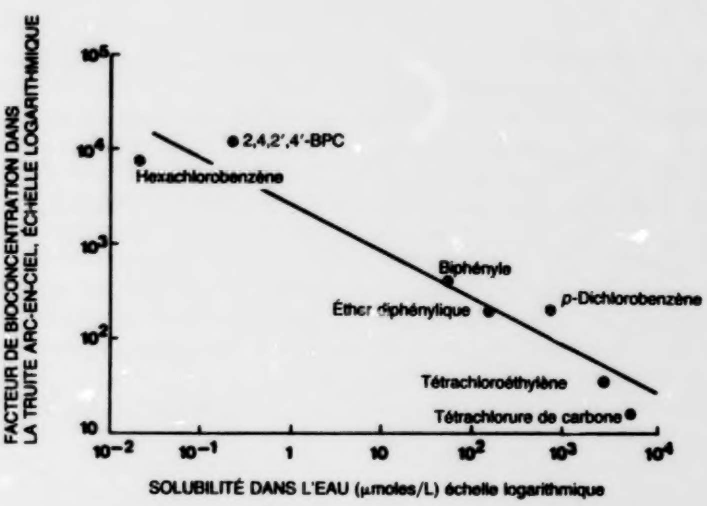

Figure 31. Lipophilie et bioaccumulation (d'après Chiou et coll., 1977).

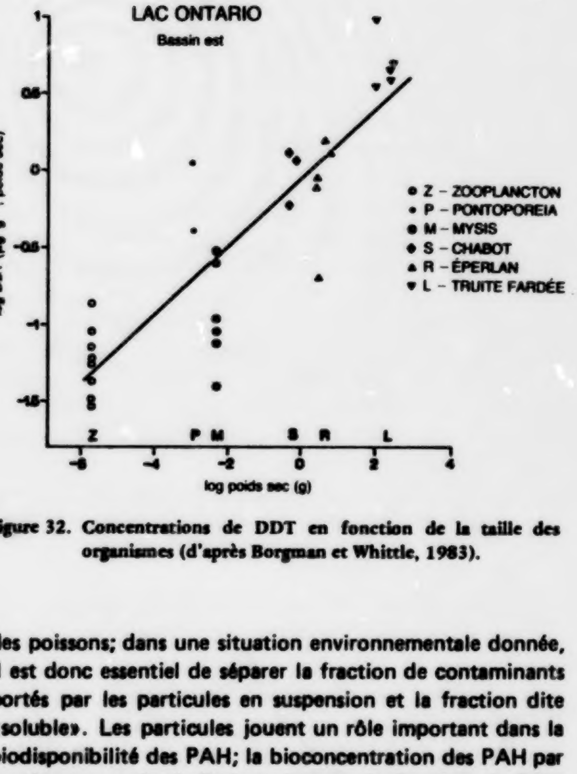

Figure 32. Concentrations de DDT en fonction de la taille des organismes (d'après Borgman et Whittle, 1983).

des poissons; dans une situation environnementale donnée, il est donc essentiel de séparer la fraction de contaminants portés par les particules en suspension et la fraction dite «soluble». Les particules jouent un rôle important dans la biodisponibilité des PAH; la bioconcentration des PAH par le plancton animal diminue lorsque la fraction de PAH sorbés par les particules augmente (McCarthy, 1983). Pour les organismes benthiques, les sédiments de fond et les eaux de porosité associées sont les principales sources de PAH dans la chaîne alimentaire. La sorption sur les particules humiques réduit la bioabsorption des PAH mais augmente éventuellement la durée d'exposition en maintenant les PAH dans la colonne d'eau.

La concentration de certains produits chimiques organiques hydrophobes dans les particules peut tripler en descendant le cours de la rivière Niagara, alors que la charge totale de particules en suspension double. Les substances particulaires ajoutées sur le cours de la rivière sont surtout inorganiques. La fraction des particules en suspension les plus grosses à l'embouchure de la rivière est biotique, notamment composée de phytoplancton et de zooplancton provenant probablement du lac Érié. Ces substances biotiques absorbent les produits chimiques et entraînent leur transfert dans la chaîne alimentaire. Tout cela s'effectue rapidement dans la rivière Niagara elle-même, avant que les particules ne pénètrent dans le lac Ontario. À l'aide des centrifugeuses à grande vitesse décrites à la partie I, on peut réduire ces particules biotiques de grande taille en une pâte organique, que l'on analyse avec la charge de particules en suspension. Les fluides organiques peuvent passer dans l'effluent extrait par le système APLE et peuvent ainsi être considérés comme phase aqueuse, alors que leur mécanisme de transport réel se fait sous forme de particules biotiques. Fox et coll. (1983) ont utilisé des filets à plancton pour séparer les particules biotiques de la rivière Niagara à Niagara-on-the-Lake, afin d'éviter de broyer la biote par filtration ou centrifugation. Les substances recueillies ont été divisées, par tamisage humide, en six fractions (tableau 6) allant de 75 à 700 µm, et ont été analysées pour déterminer leur concentration en CB et BPC. Pour donner un exemple des valeurs extrêmes obtenues, la fraction de 700 µm, pour Niagara-on-the-Lake (NOTL) contenait 11 ppm de BPC total et les concentrations de plusieurs chlorobenzènes étaient de l'ordre de quelques centaines de nanogrammes par gramme (ppM). La plupart des particules étaient des planctons, qui font déjà partie de la chaîne alimentaire. On a trouvé une bonne corrélation entre les rapports de concentration dans les sédiments et dans l'eau

Tableau 6. Concentrations de contaminants organochlorés dans les particules en suspension (réparties selon la taille) et dans l'eau non filtrée de la rivière Niagara à Niagara-on-the-Lake (NOTL) et Fort Érié

Taille approximative des matières solides en suspension et eau non filtrée de la rivière Niagara	Concentrations de contaminants organochlorés (ng/g) (poids sec) (ng/L d'eau)																	
	1,3-DCB			1,4-DCB			1,2-DCB			1,3,5-TCB			1,2,4-TCB			1,2,3-TCB		
	Juin	Juill.	Sept.	Juin	Juill.	Sept.	Juin	Juill.	Sept.	Juin	Juill.	Sept.	Juin	Juill.	Sept.	Juin	Juill.	Sept.
NOTL <75 µm	42	NS	21	150	NS	96	38	NS	54	5.4	NS	1.5	50	NS	39	11	NS	5.4
NOTL 75-175 µm	27	20	73	97	300	250	36	35	110	3.1	4.0	4.4	37	33	110	12	4.4	15
NOTL 175-300 µm	190	43	120	440	680	330	65	64	106	5.8	7.8	13	121	97	150	21	12	22
NOTL 390-500 µm	81	ND	47	410	500	140	69	66	77	7.5	4.3	17	97	70	110	15	9.8	15
NOTL 500-700 µm	85	ND	47	380	220	300	72	53	110	3.8	ND	23	146	70	67	21	15	10
NOTL >700 µm	200	ND	ND	480	710	110	82	350	100	6.5	ND	ND	210	90	210	26	16	38
Fort Érié >700 µm*	NS	ND	NS	NS	ND	NS	NS	ND	NS	NS	ND	NS	NS	ND	NS	NS	ND	NS
Eau NOTL	NS	5.2	NS	NS	10.5	NS	NS	5.5	NS	NS	0.7	NS	NS	6.4	NS	NS	1.8	NS
Eau Fort Érié	NS	ND	NS	NS	1.0	NS	NS	ND	NS	NS	ND	NS	NS	0.1	NS	NS	ND	NS

	HCBD			1,2,4,5-TeCB			1,2,3,4-TeCB			QCB			HCB			BPC		
	Juin	Juill.	Sept.	Juin	Juill.	Sept.	Juin	Juill.	Sept.	Juin	Juill.	Sept.	Juin	Juill.	Sept.	Juin	Juill.	Sept.
NOTL <75 µm	11	NS	8.2	27	NS	14	97	NS	29	38	NS	17	17	NS	15	640	NS	570
NOTL 75-175 µm	7.3	9.9	39	19	16	42	59	38	69	27	26	40	15	230	140	420	560	1 200
NOTL 175-300 µm	31	11	97	59	24	160	160	58	290	78	34	160	60	19	210	1400	580	770
NOTL 300-500 µm	33	36	28	81	26	74	320	86	150	170	110	400	68	97	460	1400	1700	3 700
NOTL 500-700 µm	230	9.6	27	45	19	110	130	56	130	70	40	64	48	180	37	1300	1700	5 400
NOTL >700 µm	710	37	28	97	51	120	320	300	120	220	270	100	92	89	58	5500	3800	11 000
Fort Érié >700 µm*	NS	ND	NS	NS	ND	NS	NS	6.0	NS	NS	3.0	NS	NS	5.0	NS	NS	NA	NS
Eau NOTL	NS	0.6	NS	NS	1.2	NS	NS	2.6	NS	NS	0.8	NS	NS	0.8	NS	NS	11.0	NS
Eau Fort Érié	NS	ND	NS	NS	ND	NS	NS	0.06	NS	NS	0.05	NS	NS	0.02	NS	NS	NA	NS

*Représentatif de toutes les fractions de tailles.
ND – Non détecté.
NS – Pas d'échantillon.
NA – Non analysé.

D'après Fox et coll. (1983).

et les coefficients de partage octanol-eau pour les composants étudiés (figure 33), ce qui implique que la fraction organique des sédiments est prédominante dans la répartition. Les particules en suspension fonctionnent presque comme des réservoirs de lipides. En passant dans le lac Ontario, ces particules biotiques interviennent à nouveau dans une répartition, bioaccumulation ou bio-amplification des produits chimiques organiques toxiques.

Pour comprendre le rôle global que jouent les particules dans le sort biologique des contaminants, il faut faire des estimations des niveaux de concentration de certains produits chimiques dans tous les types d'aliments auxquels sont exposées diverses biotes dans les écosystèmes aquatiques. Whittle et Fitzsimons (1983) ont déterminé les concentrations de BPC et d'autres substances organochlorées dans le plancton net, les mycides et les éperlans (tableau 7). Les concentrations trouvées dans le plancton net sont analogues à celles trouvées dans les mycides qui passent une partie du temps près des sédiments de fond, ou restent en contact avec ces sédiments ou avec la composante en resuspension dans la couche néphéloïde. Ainsi, les contaminants extrêmement insolubles dans l'eau (mais solubles dans les lipides) et qui se trouvent donc presque exclusivement dans ou sur les particules de fond ou en suspension, sont biodisponibles, dans une grande mesure, par absorption par les organismes benthiques et les particules de plancton. Le mirex et la dioxine en sont les deux meilleurs exemples pour les Grands lacs. Le mirex est présent dans les particules en suspension de la rivière Niagara à une concentration moyenne voisine de 12 ppM dans 75 % des échantillons. D'autres exemples bien documentés, décrits auparavant, sont le Kepone dans la rivière James et les BPC dans le fleuve Hudson.

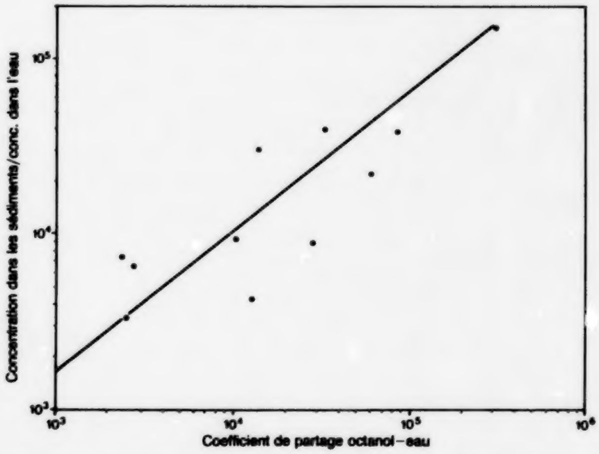

Figure 33. Courbe logarithmique donnant le rapport entre la concentration dans les sédiments (poids sec) et la concentration dans l'eau de la rivière Niagara (moyenne de 13 échantillons) pour les composés étudiés, en fonction du coefficient de partage octanol-eau correspondant (d'après Fox et coll., 1983).

BIODISPONIBILITÉ POUR LES POISSONS

L'eau constitue un mauvais indicateur de contamination car elle ne permet que des mesures instantanées. De nombreux produits chimiques organiques toxiques et persistants sont déjà accumulés et ont atteint des niveaux critiques avant que des méthodes analytiques aient été mises au point pour les détecter dans l'eau brute. Par exemple, les concentrations de TCDD (tétrachlorodibenzo-para-dioxine) dans le poisson dépassent rarement 25 ng/kg (ppt). Les concentrations prévues dans l'eau devraient être

Tableau 7. Comparaison des concentrations moyennes pour les insecticides organochlorés et les BPC dans les biotes du lac Ontario et du lac Érié (ng/g [ppM] poids sec)

Milieu et site de l'échantillon	% Lipide	ΣDDT	Dieldrine	BPC	Mirex
Plancton superficiel					
Bassin ouest, lac Ontario	16.0	72	17	280	ND
Bassin est, lac Ontario	13.3	63	19	110	ND
Mysis					
Bassin ouest, lac Ontario	7.9	59	10	580	ND
Bassin est, lac Ontario	3.9	79	17	150	ND
Éperlan					
Bassin ouest, lac Ontario	5.6	533	70	858	35
Bassin est, lac Ontario	4.4	390	65	1000	50
Bassin est, lac Érié	4.1	141	NA	207	ND

ND – Non détecté.
NA – Non analysé.

D'après Whittle et Fitzsimons (1983).

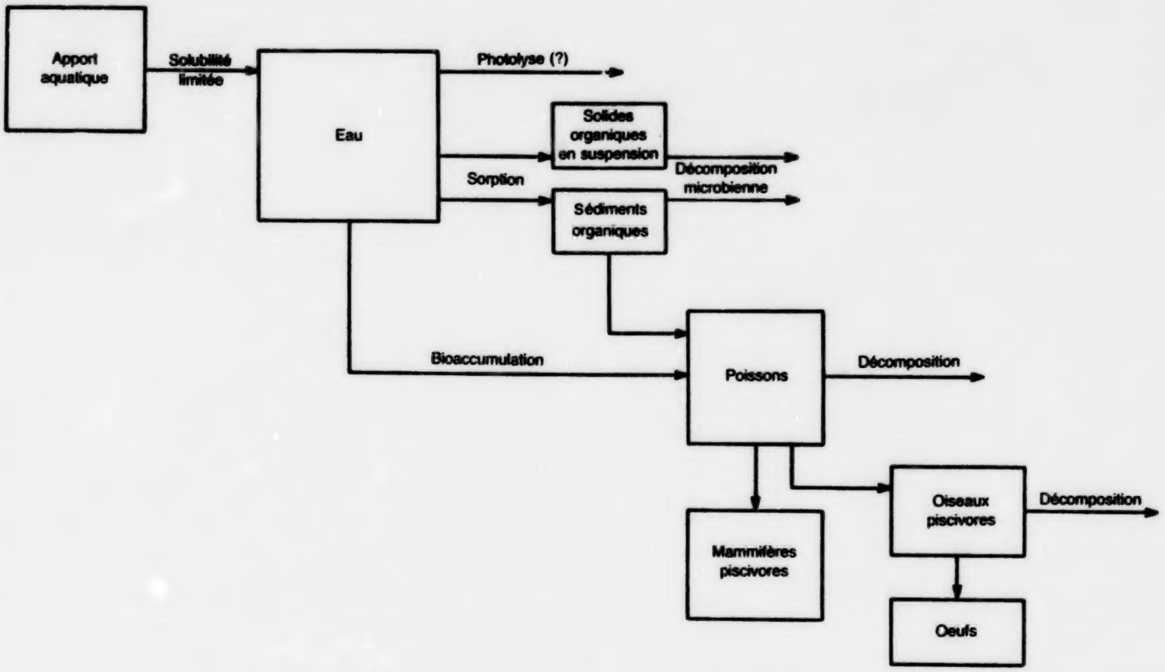

Figure 34. Voies par lesquelles s'effectuent la bioaccumulation et la décomposition.

d'environ 10^6 de moins. Or, la détection de ces valeurs extrêmes de concentration dans l'eau n'est possible que depuis peu de temps. Lorsqu'on choisit un moyen permettant d'évaluer la pollution d'un écosystème, il faut tenir compte de la décomposition, de la sédimentation et de tous les autres processus d'élimination. Les poissons ou les sédiments, qui ont à peu près la même concentration de TCDD dans les sites pollués, sont de meilleurs indicateurs des niveaux de pollution et de leur évolution. Certains organismes, comme les poissons et les oiseaux qui se nourrissent de poissons, qui subissent les variations d'exposition à court terme, permettent d'effectuer des mesures plus correctes de la contamination (figure 34).

Dans le lac Ontario, les sources alimentaires de l'éperlan (*Osmerus mordax*), déduites de l'analyse du contenu (20 %) de son estomac (Heberger et House, 1974), sont les suivantes :

1) *Petit éperlan (<11 cm)*

Amphipodes, 51 %.

Mysides, 28 %.

Plancton crustacé, 20 %.

2) *Éperlan moyen (11 à 16 cm)*

Amphipodes, 40 %.

Poissons, 32 %.

Mysides, 23 %.

3) *Grand éperlan (>16 cm)*

Chabots (se nourrit d'organismes benthiques et absorbe les sédiments de fond avec ses aliments), petits éperlans et gasparots, 54 %.

Amphipodes, 22 %.

Mysides, 21 %.

Contrairement à l'éperlan, le contenu de l'estomac du gasparot (*Alosa pseudoharengus*) ne varie pas selon la taille du poisson. La composition moyenne non pondérée du contenu de l'estomac des gasparots est de 81 % de plancton crustacé (55 % de copépodes); 13 % d'amphipodes (*Pontoporeia affinis* et *Gammarus*); et 4 % de mysides (*Mysis relicta*). Elrod (1983) a analysé l'estomac de jeunes truites fardées (*Salvelinus namaycush*) de 10 à 45 cm de long provenant du lac Ontario. Les poissons ont été recueillis le long de la rive sud du lac, où la contamination dans les sédiments superficiels atteint son maximum. La truite fardée habite l'hypolimnion, qui correspond, en profondeur, à la couche néphéloïde. La présence de poissons de fourrage est fortement influencée par le régime thermique du lac. En toute saison, le chabot visqueux (*Cottus cognatus*) est le principal poisson de fourrage (42 % en poids). En avril et

Tableau 8. Résumé et intervalle des concentrations de contaminants organiques dans différents milieux du lac Ontario (ppt ou ng/kg [L])*

Produit chimique	Eau naturelle	Sédiments de fond	Benthos	Sédiments en suspension	Plancton	Poissons	Oeufs de mouette
DDT total	0.3-57	25 000-218 000	440 000-1 088 000	40 000	63 000-72 000	620 000-7 700 000	7 700 000-34 000 000
BPC	5-60	110 000-1 600 000	470 000-9 000 000	600 000-6 000 000	110 000-6 100 000	1 378 000-17 000 000	41 000 000-204 000 000
Mirex	0.1	144 000	41 000-228 000	15 000	ND-12 000	50 000-340 000	1 800 000-6 350 000
CB	1-54	11 000-4 500 000	NA	574 000	27 000	6 000-370 000	300 000
Dioxines	0.01-0.03	8 000	NA	NA	NA	5-107	44-1 200
Lindane	0.4-11	46 000	NA	1 000-12 000	12 000	2 000-360 000	78 000

*Valeurs brutes qui n'ont aucune signification statistique. En cas d'une seule référence, la valeur indiquée est une moyenne de valeurs qui sont souvent dispersées sur un grand intervalle. En cas de plusieurs sources de données, un intervalle est indiqué.

ND – Non détecté.
NA – Non analysé.

Données extraites de Borgmann et Whittle (1983); Fox et coll. (1983); Strachan et Edwards (1984); Weseloh (1983).

en mai, les gasparots représentent 28 % des résidus de poissons dans les estomacs analysés. L'éperlan arc-en-ciel constitue le principal poisson de fourrage pendant les mois de juillet et août et représente dans l'ensemble 25 % des restes de poisson. Les amphipodes (*Pontoporeia affinis*) et les crustacés (*Mysis relicta*) ont également été trouvés dans les estomacs de truites et les invertébrés sont le principal aliment des truites fardées de 15 cm en avril et en mai. Les estomacs de saumon coho contiennent surtout des éperlans et gasparots (Norstrom et coll., 1978).

Les données sur la bioaccumulation sont extrêmement disparates. Pour certains produits chimiques, on a analysé plusieurs milieux, alors que pour d'autres, on ne dispose que d'une ou deux valeurs, à des niveaux trophiques très éloignés les uns des autres. La plupart des données se trouvent dans des dossiers non publiés du fédéral et des provinces au Canada, du fédéral et des États aux États-Unis. L'interprétation des données a rarement été faite en ce qui concerne les transformations chimiques, et les données ont rarement été utilisées dans les modèles de prédiction, peut-être parce qu'elles ne peuvent pas l'être. Ces données sont recueillies principalement dans le cadre des accords bilatéraux sur la qualité de l'eau et ne servent pas à vérifier les hypothèses critiques concernant le cheminement et le sort des produits chimiques toxiques. Strachan et Edwards (1984) ont analysé cette base de données et en ont extrait tous les renseignements possibles concernant un grand nombre de produits chimiques. Pour des objectifs particuliers, il faut tenir compte de certains facteurs, comme le type d'échantillon, le lieu, les méthodes analytiques utilisées, les intervalles de concentration et d'autres paramètres, la signification de chacune de ces valeurs étant importante. Pour quelques produits chimiques, on remédie à l'incohérence des données en calculant les valeurs moyennes brutes par regroupement de diverses valeurs (tableau 8); cela permet d'obtenir une vue d'ensemble des intervalles de concentration dans divers milieux et organismes. Les lacunes existant dans la base de données et les grands intervalles de concentration sont dues, en général, aux nombreuses variables de l'écosystème, qui sont essentielles pour prédire le sort des produits chimiques, mais qui sont rarement relevées et qui souvent, ne sont même pas mesurées; ces variables comprennent : les données sur les substances nutritives dans l'eau au site de prélèvement; la teneur des sédiments en substances organiques; la densité des tailles de particules dans les sédiments et les particules en suspension; la densité des organismes benthiques; la composition des espèces organiques benthiques; la densité des algues et la composition de leurs espèces; la densité des planctons animaux et la composition de leurs espèces; la composition des espèces ichtyologiques; la taille des poissons, leur âge, leur contenu stomacal et lipide. La plupart des données dont on dispose sont celles (sur les sédiments de fond et les poissons) qui sont faciles à recueillir et faciles à analyser. On ne dispose que de données éparses sur la biote intermédiaire de la chaîne alimentaire, comme les organismes benthiques et les planctons (phytoplancton et zooplancton). Les données sur les particules en suspension peuvent être en partie influencées par l'inclusion de particules biotiques, mais l'on ignore dans quelle mesure. Il est clair que les concentrations de produits chimiques organiques toxiques dans les particules en suspension sont beaucoup plus élevées que leur concentration dans l'eau, parfois de 10^3 à 10^6 fois plus que les concentrations prévues pour les composés hydrophobes et lipophiles. Les concentrations dans les planctons ne sont pas beaucoup plus élevées, tout au moins pour les BPC et le lindane, que celles dans les «particules» en suspension, peut-être parce que plusieurs de ces particules sont en fait de la biote centrifugée. Les concentrations sont en général plus élevées dans les sédiments de fond que dans les particules en suspension, à l'exception des BPC; étant donné le niveau de regroupement des données, et la largeur des intervalles de concentration, on peut cependant considérer ces valeurs comme étant semblables. Tous les produits chimiques, à l'exception du lindane, sont fortement répartis sur les sédiments, même lorsque les charges de particules en suspension et la teneur organique sont faibles.

Le niveau trophique peut être important en ce qui concerne la biodisponibilité, et donc les concentrations bioaccumulées dans les poissons au sommet de la chaîne alimentaire. Le lac Érié et le lac Ontario reçoivent tous deux des charges élevées de plusieurs produits chimiques organiques toxiques, du type de ceux qui s'associent aux sédiments de fond et aux particules. Les concentrations de plusieurs contaminants organiques dans les particules de fond et les particules en suspension sont élevées dans le lac Érié et dans le lac Ontario. Toutefois, le lac Ontario étant oligotrophe et le lac Érié eutrophe, les concentrations de la plupart des contaminants sont plus élevées dans les particules du lac Ontario. Pour plusieurs de ces mêmes composés, les concentrations dans le saumon coho du lac Érié sont plus faibles que dans le lac Ontario (figure 35). On peut supposer qu'une quantité plus importante de particules biotiques correspond à une répartition plus importante et à des concentrations plus faibles dans les particules et dans la phase aqueuse. De plus, dans un lac eutrophe, la masse totale d'un produit chimique organique toxique dans la colonne d'eau pourrait diminuer lorsque le taux de sédimentation augmente. Toutefois, dans les lacs eutrophes peu profonds, la resuspension des sédiments de fond est en général plus importante et, dans certains cas, peut relâcher des contaminants dans la phase aqueuse en créant un nouvel équilibre, ou dans d'autres cas, peut réduire par absorption les concentrations dans la phase aqueuse. Il est nécessaire de faire une étude approfondie de la question des interactions substances nutritives-contaminants.

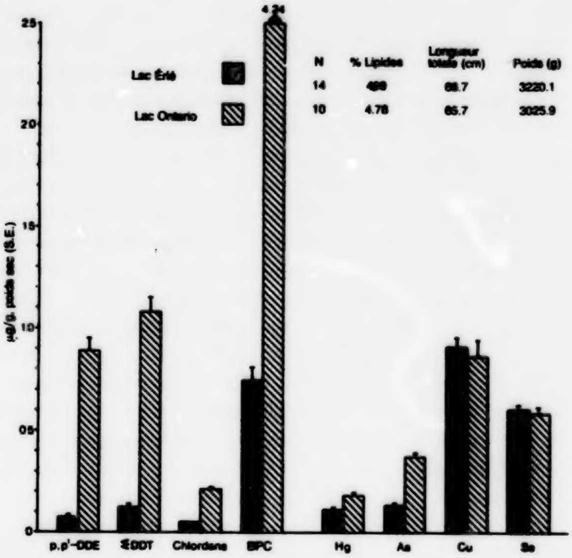

Figure 35. Comparaison des quantités moyennes de contaminants transportées par (µg/g de poids sec) les saumons coho âgés de 3 ans ou plus (*Oncborbyncbus kisutcb*) dans le lac Érié et le lac Ontario (d'après Whittle et Fitzsimons, 1983).

Borgmann et Whittle (1983) ont recueilli des planctons animaux, amphipodes benthiques (*Pontoporeia affinis*), mysides (*Mysis relicta*), chabots visqueux, éperlans arc-en-ciel, truites fardées et saumons coho dans les bassins est et ouest du lac Ontario. Ils ont supposé que l'accumulation des contaminants se faisait principalement à partir des aliments et non pas de l'eau. Les amphipodes constituent une importante source alimentaire pour les chabots, qui sont des organismes benthiques, et les chabots sont une source alimentaire pour la truite fardée. À cause de leur association avec les sédiments de fond contaminés, les amphipodes contiennent de fortes concentrations de produits organiques toxiques (tableau 9) et transmettent ces concentrations aux chabots, qui ont des concentrations plus élevées que leur taille ne permet de le prévoir. La truite fardée a des concentrations plus élevées que le saumon, peut-être parce qu'elle se nourrit de chabots, mais peut-être aussi à cause de l'âge. Les concentrations dans les mysides sont considérées comme faibles, mais ceci est sans doute dû au fait que ces organismes fragiles libèrent des lipides avant d'être analysés. Les concentrations de contaminants dépendent en général de la taille des organismes plutôt que des niveaux de lipides. Borgmann et Whittle (1983) ont mis au point un concept de rendement de conversion des tailles de particules (PSC) pour les contaminants, utilisant le logarithme de la quantité de contaminants consommée, divisé par la quantité retenue (non métabolisée ni excrétée) et divisé aussi par le logarithme de la taille du prédateur et par la taille de la proie. On mesure ainsi la capacité d'un organisme de taille donnée à retenir un contaminant, par rapport à un organisme d'une autre taille. Une forte rétention de contaminant correspond à une faible valeur du PSC. En combinaison avec les valeurs connues de conversion des tailles de particules, on peut utiliser les équations pour prédire les concentrations du contaminant à un niveau trophique donné, connaissant les concentrations à un autre niveau. Ce type d'équation fondée sur les concentrations connues de contaminant dans la biote est un élément important des modèles de prédiction et permet d'établir un lien entre les contaminants associés à des particules et les niveaux du même contaminant dans les prédateurs supérieurs.

Une chute des niveaux de contaminant dans les poissons indique une élimination des sources de contaminants ou une élimination par : enfouissement dans les sédiments de fond; volatilisation; décomposition; dilution en aval. Les concentrations de BPC dans les poissons du fleuve Hudson ont récemment baissé (Armstrong et Sloan, 1980) mais cela peut être lié à l'absence de débits élevés,

Tableau 9. Taille moyenne et concentration de contaminants (poids sec) pour les organismes des bassins est et ouest du lac Ontario (ppM [ng/g])*

Organisme	Poids transporté (g)	BPC Bassin E.	BPC Bassin O.	DDT total Bassin E.	DDT total Bassin O.
Zooplancton	2×10^{-6}	200	310	60	80
Amphipode	1.3×10^{-3}	1 700	1 670	690	480
Myside	5.3×10^{-3}	290	390	120	280
Chabot	0.66	3 820	–	970	–
Éperlan	4.2	2 380	6 750	780	2200
Truite fardée	246	14 100	20 700	4920	5700
Saumon coho	434	–	9 140	–	3260

*Nombre d'échantillons : 20 et 4 pour le zooplancton; 8 et 4 pour les amphipodes; 12 et 41 pour les mysides, et plus de 50 pour les trois sortes de poissons dans les bassins est et ouest, respectivement.

D'après Borgmann et Whittle (1983).

nécessaires à la resuspension des sédiments de fond contaminés. Dans le lac Ontario, les BPC ont chuté dans la plupart des poissons mais l'on ne peut dégager de tendance nette, peut-être parce que plusieurs processus interviennent, comme l'apport de BPC par l'atmosphère et le recyclage interne complexe de la contamination résiduelle. Pour le saumon chinook et le saumon coho, une chute de 46 % environ des niveaux de BPC a été observée entre le milieu des années 1970 et 1978. Pour le mirex (tableau 10), les tendances sont analogues à celles du BPC. Whittle et Fitzsimons (1983) ont signalé une concentration moyenne de 3.8 ppm (μg/g) de BPC dans la truite fardée du lac Ontario; plusieurs salmonidés du lac Ontario ont une concentration qui dépasse encore les directives établies par la FDA (Food and Drug Administration aux États-Unis) pour la consommation par l'homme. Les concentrations

Tableau 10. Concentrations du mirex dans les poissons du lac Ontario (filets standard)

Espèce	Origine	Mirex total (ppm) et nombre de poissons 1976	1977	1978
Truite arc-en-ciel	Lac	0.05	0.17	–
Truite brune	Lac	0.09	0.16	0.11
Truite fardée	Lac	0.22	0.24	0.35
Bar-perche	Ouest de la riv. Oswego*	0.11	0.16	0.14
Bar-perche	Riv. Oswego et est	0.04	0.14	0.13
Achigan à petite bouche	Ouest de la riv. Oswego	0.12	0.36	–
Achigan à petite bouche	Riv. Oswego et est	0.10	0.29	–

*La rivière Oswego était la deuxième source importante de mirex vers le lac Ontario, après la rivière Niagara.

D'après Armstrong et Sloan (1980).

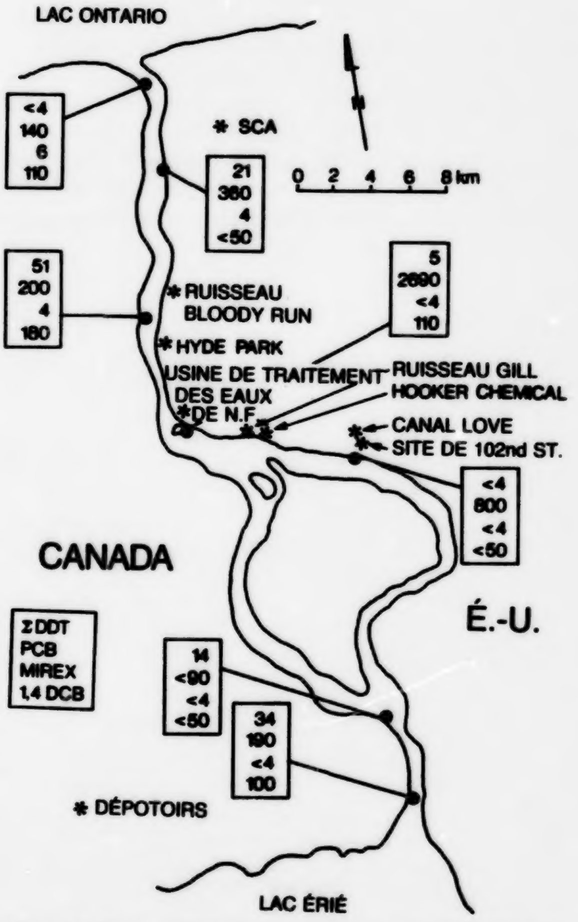

Figure 36. Concentrations de contaminants organiques dans les queues à tache noire de la rivière Niagara (d'après Kuntz, 1984).

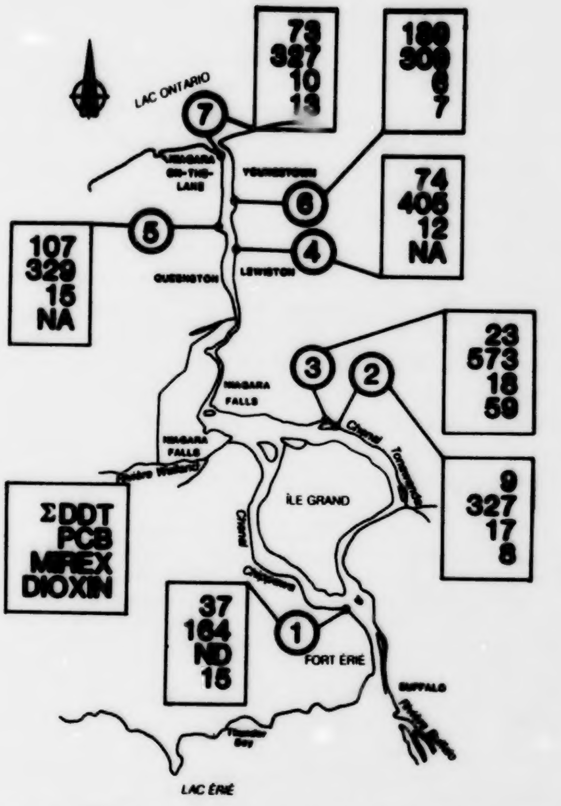

Figure 37. Valeurs moyennes des résidus de Σ DDT, BPC, mirex et dioxine (2,3,7,8-TCDD) dans de jeunes queues à tache noire (poissons de l'année) de la rivière Niagara. Les résidus de Σ DDT, de BPC et de mirex sont exprimés en nanogrammes par gramme (1981) (d'après Suns et coll., 1983).

moyennes de mirex dans la truite fardée, qui étaient de 0.13 à 0.15 ppm dans le lac Ontario, diminuent lentement et dépassent, dans de nombreux salmonidés adultes, la directive de la FDA pour la consommation humaine. Vers 1980, on n'enregistrait plus de déclin net du mirex ou des BPC. En 1980, les concentrations de dieldrine dans les salmonidés ont semblé augmenter, comme celles de HCB et de chlordane. Le DDT a montré un déclin entre 1970 et 1980 dans les poissons du lac Ontario. La lenteur de la dépollution du lac contaminé par ces produits chimiques est due en partie au recyclage des contaminants associés à des particules.

Les organismes benthiques sont la principale source d'alimentation des baveux (*Notropis hudsonius*) le long des berges de la rivière Niagara. Ce poisson consomme également des particules en suspension (zooplancton et phytoplancton). Le baveux peut donc servir d'indicateur de la biodisponibilité des contaminants associés à des particules dans : les particules en suspension, par exposition directe; les sédiments de fond, indirectement par l'intermédiaire des organismes benthiques.

En 1981, on a utilisé un tamis à sac, de 20 m, à mailles de 0.6 cm, pour recueillir des baveux en sept endroits près des berges de la rivière Niagara. On peut ainsi comparer les concentrations de DDT total, de BPC, de mirex et de 2-4 DCB (figure 36) avec les concentrations dans les sédiments de fond, les particules en resuspension, le benthos, les planctons et les analyses de l'eau données par ailleurs dans ce rapport. Suns et coll. (1983) ont également analysé de jeunes baveux (d'environ 5 cm de long) en 1981 pour déterminer leurs concentrations des mêmes produits chimiques et de dioxine (figure 37). On choisit d'utiliser de jeunes baveux parce qu'ils se déplacent moins, mais leur utilisation est toutefois limitée car on ne les trouve pas dans les zones trop contaminées. À Niagara-on-the-Lake, les niveaux moyens de contaminants dans les baveux ont diminué comme suit :

DDT total : 244 ppM (1975); 157 ppM (1977); 26 à 99 ppM (1978 à 1982)

BPC : 690 ppM (1975); 654 ppM (1977); 153 à 327 ppM (1978 à 1982).

Au cours des dernières années (1978-1982), les niveaux de DDE, BPC (figure 38) et de mirex (figure 39) ont tous été inférieurs à ceux de 1975-1977. En 1978-1982, les concentrations moyennes à Niagara-on-the-Lake étaient de 264 ppM pour les BPC, 64 ppM pour le DDT total et 11 ppM pour le mirex. Les variations de concentrations des isomères de chlorobenzènes dans les baveux à Niagara-on-the-Lake et dans l'est du lac Érié (tableau 11) montrent que les benzènes les plus fortement chlorés, qui sont introduits dans la rivière Niagara entre le lac Érié et le lac

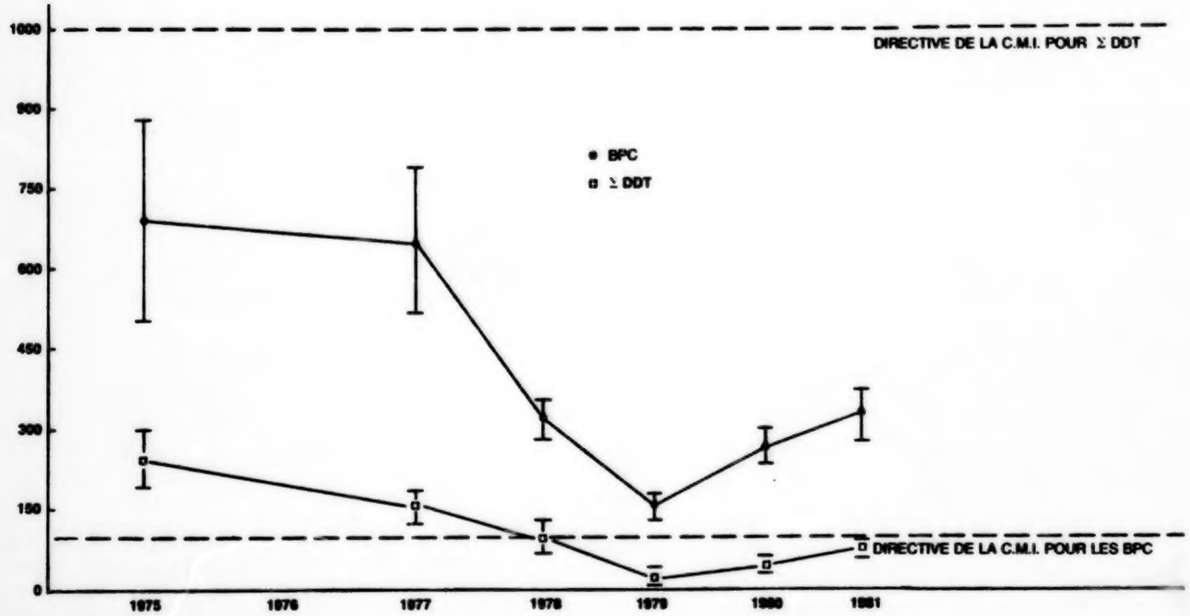

Figure 38. Variations des résidus de BPC et de Σ DDT observés dans de jeunes queues à tache noire (poissons de l'année) à Niagara-on-the-Lake (limites de confiance de 95 %) (d'après Suns et coll., 1981).

Ontario, sont bioaccumulés pour atteindre une concentration de quelques ppM dans les baveux, même pendant le court trajet (12 h) entre les chutes de Niagara et le lac Ontario.

Tableau 11. Isomères du chlorobenzène dans de jeunes baveux de l'année (ppM [ng/g])*

Produit chimique	Lieu			
	Lac Érié	Niagara-on-the-Lake		
		1979	1980	1981
1,2,4-TCB	2	7	ND	ND
1,2,3,5-TECD	ND	4	ND	ND
1,2,3,4-TECB	ND	27	3	4
QCB	ND	1	14	7
HCB	TR	11	10	5

*On a analysé trois échantillons composés de 45 poissons pour obtenir les concentrations moyennes.

ND – Non détecté.

TR – Traces.

D'après Suns et coll. (1981, 1983).

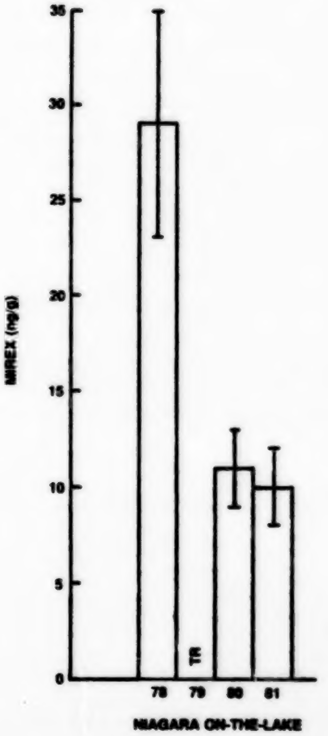

Figure 39. Concentrations résiduelles moyennes de mirex (limites de confiance de 95 %) dans de jeunes queues à tache noire (poissons de l'année) de la rivière Niagara (d'après Suns et coll., 1981).

BIODISPONIBILITÉ POUR LES MOUETTES

Dans le lac Ontario, comme dans de nombreux écosystèmes aquatiques contaminés par les produits chimiques organiques, la majorité des analyses chimiques ont été initialement limitées aux sédiments de fond et aux poissons. À l'occasion, on recueille et on analyse des sédiments en suspension aux fins de contrôle et d'analyse des tendances. Étant donné les problèmes observés lors de l'éclosion des oeufs de mouettes au début des années 1970, un programme a été lancé vers la fin des années 1970 pour analyser les oeufs de mouettes et établir des courbes de contamination. Les mouettes, qui se nourrissent de poissons, représentent un niveau trophique aquatique «plus élevé» que les poissons prédateurs supérieurs. Les résultats obtenus démontrent clairement la bioaccumulation jusqu'au sommet de la chaîne alimentaire de nombreux produits chimiques organiques lipophiles ou hydrophobes intervenant dans la pollution du lac Ontario, notamment le DDT, le BPC, le mirex et maintenant les CB et les dioxines. Weseloh (1983) a analysé des oeufs de mouettes provenant de trois colonies situées respectivement en amont, sur le cours et en aval de la rivière Niagara, pour trois contaminants associés à des particules. Pour le DDE et les BPC, il a trouvé des concentrations stables, mais pour le mirex, qui fait l'objet de la plus forte répartition sur les particules, les concentrations semblent avoir augmenté récemment (tableau 12). Les données ne sont pas suffisantes pour que l'on puisse tirer des conclusions définitives sur les tendances. Elles montrent pourtant que pour les trois produits chimiques interdits d'utilisation pendant plusieurs années, on trouve encore de fortes concentrations dans les oeufs des organismes au sommet de la chaîne alimentaire. Cela peut également fournir une preuve du rôle que jouent les particules contaminées pour ralentir la dépollution par des processus de recyclage interne. Lorsque les sources externes sont éliminées, ce type d'assainissement lent et à long terme ne pose pas de problème avec des produits chimiques

Tableau 12. Niveaux moyens de contaminants sélectionnés dans les oeufs de mouette provenant de la rivière Niagara et de colonies pilotes avoisinantes (ppm, poids humide)

Colonie	Contaminants	1979	1981	1982
Lac Érié	DDE	3.4	4.7	7.5
	BPC	38	44	60
	Mirex	0.25	0.42	0.60
Rivière Niagara	DDE	4.1	5.7	3.7
	BPC	50	50	46
	Mirex	0.49	0.74	0.98
Lac Ontario	DDE	9.0	10	12
	BPC	76	72	64
	Mirex	1.8	2.5	3.6

D'après Weseloh (1983).

qui sont : présents presque exclusivement en phase aqueuse; rapidement décomposés dans les écosystèmes aquatiques; métabolisés par les organismes supérieurs.

BIODISPONIBILITÉ DES DIOXINES

Dans le lac Ontario, les dioxines sont les produits chimiques toxiques qui suscitent le plus d'inquiétude au début des années 1980, comme c'était le cas pour le mirex dans les années 1970. Dans les écosystèmes aquatiques, la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD) emprunte probablement les mêmes voies dans l'environnement que celles empruntées par le mirex. La TCDD, qui est le plus toxique des nombreux isomères de la dioxine, a un coefficient K_{OW} voisin de 1.4×10^6. Une teneur organique de 1 % à 100 % dans les sédiments donnerait des coefficients de partage compris entre 1.5×10^4 et 1.6×10^6; dans la rivière Niagara, la teneur moyenne en carbone organique des particules en suspension est voisine de 10 %, et étant donné la charge en suspension de la rivière Niagara, environ 50 % de la quantité de TCDD devrait être présente sous forme particulaire. Comme on l'a vu à la partie 1, ces estimations ne donnent que l'ordre de grandeur, étant donné les nombreuses hypothèses et variations intervenant sur les facteurs limnologiques. Par exemple, la teneur organique des particules en suspension, et en particulier celle qui est liée à la productivité primaire dans un lac en été, a un effet important sur la durée de séjour d'un produit chimique dans le groupe biodisponible.

Muir et coll. (1983) ont comparé l'absorption de 1,3,6,8-TCDD par les détrivores des sédiments de fond (larves *Chironomus* et nymphes *Hexagenia*) dans trois espèces qui creusent des tunnels dans les sédiments (tableau 13). Les sédiments ont été dopés de 155 ng/g de 1,3,6,8-TCDD et imbibés d'eau dans un rapport de 7:1, puis laissés à l'équilibre pendant 48 h. Les animaux étaient soit retenus dans des coupelles pour obtenir les données de bioconcentration de l'eau, soit mis en contact avec les sédiments dopés. Pendant que le système atteint l'équilibre, on observe une répartition de la TCDD des sédiments vers l'eau, jusqu'à des concentrations de l'ordre de quelques nanogrammes par litre. Tous les animaux ont accumulé la TCDD par échange avec l'eau et les sédiments. Les larves de chironomides exposées aux sédiments ont accumulé des quantités de dioxine beaucoup plus importantes que les animaux exposés seulement à l'eau, probablement par désorption à partir des sédiments absorbés. Après avoir scellé l'orifice buccal des chironomides, on s'est aperçu qu'elles accumulaient encore de la dioxine, vraisemblablement par sorption directe à travers les parois organiques, à partir des eaux de porosité des sédiments. Un sédiment sableux a donné une bioconcentration plus élevée, à cause des concentrations plus élevées dans l'eau, étant donné le partage réduit de la dioxine dans le sable. Les sédiments limoneux absorbent relativement plus de dioxine. La bioconcentration plus faible observée pour des concentrations élevées de dioxine dans l'eau est peut-être un résultat erroné en raison de l'attraction exercée par la dioxine sur les substances colloïdales en suspension. On observe une bioaccumulation moins grande pour l'octachlorodioxine que pour la TCDD, peut-être à cause du poids moléculaire plus élevé de l'octachlorodioxine ou de sa répartition plus accentuée sur les particules en suspension (colloïdales).

Dans les Grands lacs, on a détecté la 2,3,7,8-TCDD dans les poissons, les sédiments de fond et les sédiments en suspension, avec des concentrations pouvant atteindre quelques parties par trillion (5 à 20 ng/g), qui sont considérées comme élevées par rapport aux directives établies pour la consommation de poissons par l'homme. Dans de nombreux échantillons, la concentration de 2,3,7,8-TCDD est inférieure au niveau de détection et la concentration dans l'eau brute est de l'ordre de 10 ppq (pg/L), ce qui est probablement dû à la présence de substances en suspension ou colloïdales. Le coefficient K_{OW} étant voisin de 10^6 et le coefficient K_{OC} pour les particules en suspension de la rivière Niagara étant compris entre 10^4 et 10^6, la concentration prévue en phase «aqueuse» devrait être de 0.2 à 0.5 ppq

Tableau 13. Accumulation de ^{14}C-1,3,6,8-TCDD et de ^{14}C-OCDD par divers insectes aquatiques après 96 heures d'exposition à l'eau et aux sédiments*

Produit chimique	Animal	Conc./eau (ng/L) (ppt)	FBC†		
			Eau	Sédiments (a)	Sédiments (b)
TCDD	*Chironomus*	44	1992	4682	1.3
TCDD	*Hexagenia*	29	2846	1879	0.4
OCDD	*Chironomus*	141	72	62	0.1

*Données valables uniquement pour les sédiments limoneux. Les sédiments sableux, ne retenant pas la dioxine, ont donné lieu à de très fortes concentrations dans l'eau (centaines de ppt).

†Facteur de bioconcentration dans l'eau (FBC). Le FBC dans l'eau et le FBC dans le sédiment (a) ont été obtenus à partir de la concentration dans l'eau; le FBC des sédiments (b) a été obtenu à partir de la concentration dans les sédiments.

D'après Muir et coll. (1983).

(pg/L), c'est-à-dire inférieure aux limites de détection, même dans les échantillons les plus grands prélevés jusqu'à présent. Les concentrations de dioxine dans les particules biotiques et abiotiques en suspension se répartissent sur trois ordres de grandeur. Les concentrations de 2,3,7,8-TCDD ont été mesurées dans un canal de décharge vers la rivière Tittabawassee, dans la baie Saginaw, sur le lac Huron. On a mesuré des concentrations de 45 ppq dans le cône de déversement de la rivière et une accumulation de résidus de 2,3,7,8-TCDD de l'ordre de 100 000 ppq dans des poissons en cages dans la rivière.

Les poissons constituent la biote la plus couramment analysée en ce qui concerne les dioxines polychlorées. Les dioxines font l'objet d'une répartition extrême sur les particules qui sont : 1) sédimentées mais deviennent des sources alimentaires pour les organismes benthiques qui les accumulent; ou 2) présentes dans la colonne d'eau sous forme de particules biotiques (bactéries, phytoplancton, zooplancton) et peuvent être une source directe d'alimentation pour les poissons. Les facteurs de bioconcentration des daphnies sont de l'ordre de 2.3×10^4 pour les TCDD (Isensee et Jones, 1975). Les organismes benthiques et les particules biotiques en suspension peuvent donc faire passer les dioxines associées à des particules dans la chaîne alimentaire aquatique. Des filets de poissons pêchés près des rives canadiennes de la zone orientale des Grands lacs et analysés avec une limite de détection de 10 ppt, ont donné pour la 2,3,7,8-TCDD des résultats positifs dans le lac Ontario seulement, avec des valeurs situées entre 11 et 26 ppt, les valeurs les plus élevées correspondant à la truite fardée. Stalling et coll. (1983) ont analysé des poissons de la zone orientale des Grands lacs et de leurs affluents pour déterminer les résidus de PCDD qu'ils contiennent. Dans un échantillon composé provenant de la rivière Tittabawassee qui se jette dans la baie Saginaw, ils ont trouvé 223 ppt de PCDD total, avec prédominance des isomères 2,3,7,8 (tableau 14). Ils ont conclu que les isomères les plus chlorés ont des concentrations plus faibles parce qu'ils sont moins solubles dans l'eau et ont une grande affinité pour les surfaces organiques dans les systèmes aquatiques, ce qui réduit leur biodisponibilité pour les organismes supérieurs. Une hypothèse plus complexe consisterait à dire que les produits chimiques organiques toxiques les plus chlorés :

a) s'associent davantage avec les particules abiotiques et font l'objet d'une sédimentation et d'un enfouissement plus rapides;

b) ne peuvent passer facilement dans la biote, à cause d'obstacles physiques à la pénétration des membranes cellulaires;

c) sont excrétés ou métabolisés à un degré plus élevé par la biote.

Tableau 14. Résidus (pg/g) de dibenzo-p-dioxine dans divers échantillons provenant des lacs Michigan, Érié, Supérieur*, Ontario et Huron

Échantillon et site	Dibenzo-p-dioxine (pg/g) 4†	5	6	7	8	Pourcentage de 4-chlores au total
Truite fardée						
Saugatuck						
(lac Michigan)	5	ND	ND	ND	ND	100
Carpe commune						
Baie Saginaw	94	157	122	12	ND	24
Bay Port	27	21	ND	31	32	24
Rivière Tittabawassee	81	31	44	53	14	36
Mouette						
Baie Saginaw						
Échantillon nº 1	160	ND	20	ND	19	80
Échantillon nº 2	70	ND	89	ND	28	38
(lac Huron)						
Carpe commune						
Port Clinton						
(lac Érié)	ND	9	ND	11	30	0
Truite brune						
Roosevelt Beach						
(lac Ontario)	33	ND	ND	ND	ND	100

*Pas de PCDD détecté dans les échantillons du lac Supérieur.
†Nombre de chlores.

ND – Non détecté.

D'après Stalling et coll. (1983).

Rôle des particules dans les mesures antipollution pour les écosystèmes aquatiques

Lorsqu'un écosystème aquatique a été pollué par des métaux toxiques ou des substances organiques toxiques persistantes, les solutions permettant de remédier à cette pollution ne sont que limitées, même si on a pu éliminer toutes les sources polluantes localisées et la diffusion des effluents. Comme nous l'avons expliqué plus haut, ceci est dû en partie au recyclage continu des contaminants associés aux sédiments. La biodisponibilité des polluants *in situ* devient le paramètre essentiel qui détermine le taux de rétablissement du système à long terme. Le rétablissement, qui peut être en partie naturel, peut être beaucoup plus rapide que l'on ne pouvait le prévoir il y a quelques années seulement. Les moyens naturels de rétablissement font intervenir la dilution, la décomposition des produits chimiques, la volatilisation et d'autres processus de décomposition chimique qui, dans certains écosystèmes, peuvent être renforcés par des substances organiques naturelles. Toutefois, le mécanisme dominant de rétablissement lié aux particules fait intervenir une absorption ou bioabsorption suivie d'une décantation et d'un enfouissement dans les sédiments de fond, dans les bassins de sédimentation des lacs ou dans les secteurs où se déposent les sédiments fluviaux. L'efficacité de ce processus a pu être enregistrée dans les carottes de sédiments et dans plusieurs échantillons de métaux toxiques et substances organiques enfouis, comme on l'a vu à la partie I.

Actuellement, la technique la plus couramment utilisée pour décontaminer les systèmes pollués consiste tout simplement à draguer les sédiments pollués et à les évacuer ailleurs. Cette technique est draconnienne et revient souvent très cher. De plus, l'élimination des déchets pose des problèmes qui, comme on l'a déjà vu, ont donné lieu à des études sur la spéciation des métaux toxiques dans les sédiments et, plus récemment, à des analyses biologiques visant à déterminer les substances organiques toxiques associées à des sédiments. Une autre technique d'assainissement, moins évidente, consiste à accélérer l'enfouissement en introduisant des particules dans le système. Ceci peut être fait *in situ* :

a) par draguage en profondeur et redispersion des sédiments de fond non contaminés situés sous les substances superficielles contaminées;

b) par introduction de particules non contaminées dans la colonne d'eau, au-dessus du site contaminé.

Lorsque des sédiments non contaminés sont introduits dans une colonne d'eau, ils absorbent les contaminants, selon les principes déjà mentionnés à propos des substances organiques toxiques et, dans la partie I, à propos des métaux toxiques. Ainsi, les fractions biodisponibles de contaminants diminuent dans la colonne d'eau, bien que la concen-

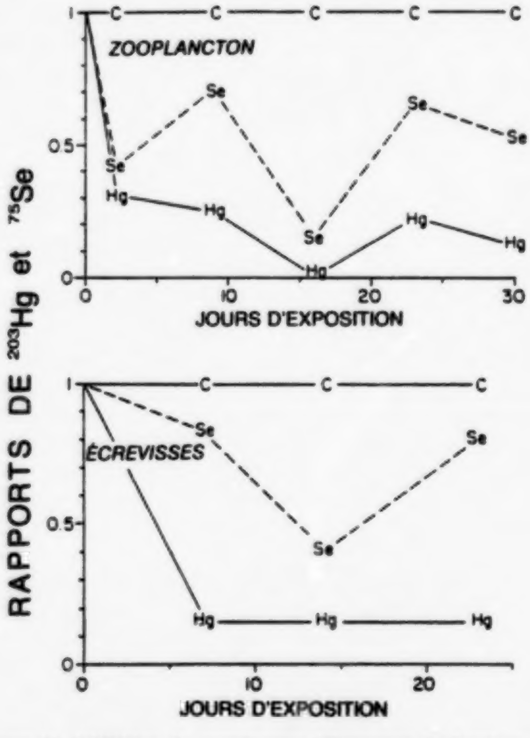

Figure 40. Inhibition du zooplancton (diagramme du haut) et de l'écrevisse (diagramme du bas), bioaccumulation du mercure 203 (Hg) et de sélénium 75 (Se) par addition de sédiments riches en matières inorganiques dans une enceinte. Les données exprimées sont égales aux rapports des activités de ^{203}Hg et ^{75}Se dans l'enceinte de sédiments en suspension, divisées par les activités dans les enceintes de contrôle (C) (d'après Rudd et coll., 1984).

tration totale puisse y rester la même, ou risque même d'augmenter dans le cas de certains métaux. Ce type de technique de resuspension des sédiments a été vérifié dans des enceintes par Rudd et coll. (1984). Ils ont montré que l'addition de sédiments de fond lacustres non contaminés réduisait la bioaccumulation du mercure et du sélénium par le plancton animal et les écrevisses (figure 40) ainsi que par les poissons. Cette technique a été proposée comme méthode d'assainissement de la rivière Wabigoon, polluée au mercure (Allan et coll., 1984). Lorsque les particules en resuspension finissent par se déposer, les concentrations de produits chimiques toxiques dans les sédiments superficiels sont alors plus faibles et la composante biodisponible de ces sédiments exposée aux organismes benthiques est aussi plus faible.

Une autre façon d'augmenter les charges de particules pour accélérer la sédimentation et l'enfouissement consiste à réaliser une eutrophisation ou addition de substances nutritives. L'augmentation de productivité réduit alors les concentrations solubles de produits chimiques toxiques. Toutefois, la biote produite constitue une source directe d'alimentation pour les organismes supérieurs et l'effet obtenu risque d'être moins important qu'avec la resuspension des particules abiotiques. D'autre part, la même quantité de produits chimiques est dissoute dans la substance biotique à cause de l'accroissement de productivité, ce qui peut se traduire par une réduction de la bioaccumulation à partir des sources alimentaires. Une autre méthode pour réduire la biodisponibilité consiste à introduire des ions concurrents. Rudd et coll. (1984) ont démontré qu'on pouvait réduire la bioaccumulation du mercure en ajoutant du sélénium aux limnocoraux de la rivière Wabigoon. De telles interactions peuvent faire intervenir des espèces colloïdales, comme on l'a vu à la partie I. On peut aussi envisager la possibilité, comme le laissent prévoir les données contenues dans les tableaux présentés ici, d'agir sur la chaîne alimentaire en provoquant des changements d'espèces ou même en introduisant de nouvelles espèces dans les écosystèmes aquatiques pollués. De telles techniques peuvent interférer avec la bioaccumulation par la chaîne alimentaire, même si la fraction de contaminants biodisponibles associés à des particules, qui est contenue dans les sédiments de fond, ne subit aucune modification.

En résumé, avant d'essayer d'améliorer l'état d'un système pollué par une technique *in situ*, il est souhaitable d'évaluer à chaque site pollué le rôle des particules dans le transport, l'enfouissement, le recyclage, la biodisponibilité et la bioaccumulation.

Conclusions

Les renseignements présentés ici permettent de tirer plusieurs conclusions générales :

1. Le passage des métaux à des espèces organométalliques plus toxiques entraîne un recyclage des sédiments de fond dans la colonne d'eau et un accroissement de biodisponibilité et de bioaccumulation relative.

2. Les niveaux stationnaires de contaminants dans les eaux des rivières polluées indiquent qu'un nouvel équilibre s'établit entre les sédiments de fond et l'eau, avec volatisation éventuelle des composés à la surface de séparation entre l'eau et l'air.

3. On suppose qu'il y a libération chimique de contaminants organiques toxiques par les sédiments de fond, mais cette hypothèse n'a pas été vérifiée par les techniques d'extraction séquentielle. Il semble que tous les composés hydrophobes puissent être complètement extraits de la fraction sédimentaire par l'eau, s'ils disposent d'un temps suffisant.

4. Les techniques biologiques de laboratoire visant à évaluer la teneur des sédiments en substances chimiques toxiques sont largement employées et montrent qu'il y a bioaccumulation des produits chimiques organiques toxiques contenus dans les sédiments par divers organismes benthiques et organismes filtreurs situés près du fond. Les substances chimiques sont biodisponibles à divers degrés pour divers organismes. On ne sait pas avec certitude si cela est dû à un équilibre entre les sédiments de fond et les eaux de porosité, ou un équilibre entre les eaux de porosité et les eaux surjacentes, ou bien encore à un décapage direct par la biote des produits chimiques particulaires.

5. Les processus biologiques de mélange de sédiments de fond (bioturbation) recyclent les produits chimiques toxiques par absorption directe par la biote benthique et par perturbation physique ou dépôt de boulettes fécales. La profondeur et le degré de mélange par divers organismes ont rarement été déterminés mais sont des paramètres importants qu'il est nécessaire d'évaluer dans les écosystèmes aquatiques pollués réels, si l'on veut établir des modèles et prévisions des taux de rétablissement.

6. On a démontré que la resuspension physique (souvent liée à certains phénomènes) des sédiments de fond dans les rivières et les lacs est un moyen de recyclage pour les composants toxiques associés aux particules ou aux eaux de porosité. Il y a resuspension, même dans les très grands lacs.

7. L'introduction de particules non contaminées augmente presque toujours la quantité de produits chimiques toxiques qui peuvent se trouver dans l'eau sans être toxiques pour la biote aquatique, bien que ceci puisse ne pas être vrai pour les organismes filtreurs et les organismes benthiques vivant au fond.

8. Les substances chimiques organiques toxiques solubles sont rapidement éliminées des écosystèmes aquatiques lorsque toutes les sources sont contrôlées. Par contre, les composés organiques toxiques plus hydrophobes et davantage associés à des particules, ceux qui font souvent l'objet d'une sédimentation près des sources ou dans les lacs en aval, subsistent dans les systèmes aquatiques après suppression des sources externes. À court terme (de l'ordre de quelques décennies), ces produits chimiques subissent un recyclage interne chimique, physique et biologique ainsi qu'une bioaccumulation dans la chaîne alimentaire.

Méthode de recherche

Il est nécessaire d'entreprendre des recherches sur le transport, l'enfouissement, le recyclage, la biodisponibilité et la bioaccumulation des contaminants pour déterminer la façon dont les métaux et substances organiques toxiques sont naturellement éliminés des écosystèmes aquatiques ou la façon dont ils se concentrent dans un milieu donné, présentant ainsi un risque pour la biote aquatique et pour l'homme. Des ressources considérables et des activités intégrées de recherche sont donc indispensables car les études ne doivent pas se limiter à certains domaines de spécialisation ou à certaines disciplines. Les principaux secteurs qui ont besoin d'être étudiés se situent aux interfaces entre les sciences biologiques, physiques, chimiques et limnologiques. Nous ne pouvons bien sûr mesurer tous les produits chimiques, dans tous les milieux et à tous les sites. Les modèles de prévision du sort des métaux toxiques et des substances chimiques organiques toxiques dans l'environnement s'appuient souvent sur des études en laboratoire qui nous permettent de connaître la vitesse des réactions. Si ces recherches peuvent permettre de prédire la compartimentation à grande échelle, elles font souvent abstraction des complexités des écosystèmes naturels. Elles ne peuvent souvent prédire les concentrations dans des milieux donnés, alors que ce sont bien les concentrations qui servent à estimer les risques réels.

Les bases de données doivent être étendues et inclure davantage de biotes intermédiaires de la chaîne alimentaire. Il faudra étudier davantage de sites et augmenter la fréquence des prélèvements d'échantillons. Un échantillonnage plus souple et davantage orienté vers les contaminants dans les milieux aquatiques devrait permettre, non seulement de surveiller l'état d'un milieu, mais de constituer une base de données plus faciles à interpréter en termes de biodisponibilité et de bioaccumulation. En résumé, il faut :

1. Davantage de données pour des sites pollués particuliers, si nous voulons déterminer le cheminement des contaminants et produire des modèles réalistes de prévision du sort des contaminants.

2. Davantage de données sur la concentration dans la biote du niveau trophique inférieur, dans divers types d'organismes benthiques, et dans les espèces de phytoplancton et de zooplancton.

3. Davantage de renseignements sur la chaîne alimentaire, afin de disposer de données de concentration pour tous les milieux et les biotes auxquelles sont exposés les organismes supérieurs et l'homme.

4. Davantage de renseignements sur la nature de la charge en suspension, avec analyse et séparation des composantes biotique et abiotique.

5. De meilleures limites de détection dans l'eau pour certains des isomères chimiques les plus dangereux, comme les dioxines.

Lee et coll. (1982) ont analysé l'importance des résidus pesticides associés aux sédiments aquatiques, étant donné la forte toxicité des matériaux excavés par les dragues et libérés dans la colonne d'eau. Ils ont souligné les trois points suivants :

a) Il n'existe pas de relation entre la concentration totale d'un pesticide dans les sédiments et la tendance qu'ont les sédiments à libérer des pesticides au cours de la resuspension.

b) L'introduction de sédiments fait presque toujours augmenter la quantité de pesticides pouvant être présents sans être toxiques pour la vie aquatique, bien que ceci puisse ne pas être vrai pour les organismes filtreurs.

c) Les répercussions des contaminants associés aux sédiments et de leur bioaccumulation par les organismes benthiques et épibenthiques doivent faire l'objet de recherches plus approfondies.

Il faut concentrer les recherches sur les processus. Les études en laboratoire nous ont déjà fourni de nombreux indices sur le fonctionnement des systèmes réels. Les études de biodisponibilité, réalisées en laboratoire, devront aller au-delà d'une simple mesure de la bioabsorption pour expliquer les processus d'absorption. Il faudra déterminer des facteurs plus complexes intervenant dans l'environnement réel, comme les taux d'excrétion de la biote ou l'influence du périphyton sur les taux de décomposition. Pour l'étude des sites pollués, il faut disposer des données des chimistes, géochimistes et biologistes mais aussi des biochimistes et

physiciens, ingénieurs en hydraulique, hydrogéologues et hydrogéochimistes. Les spécialistes des phénomènes atmosphériques doivent participer aux recherches, étant donné le rôle des précipitations gazeuses à l'état liquide ou sec, et le rôle de la volatilisation sur le sort ultime de nombreuses substances organométalliques et organiques persistantes. Les connaissances des limnologues ou spécialistes des lacs, rivières et réservoirs de retenue sont également utiles. En fait, tous les spécialistes des disciplines que nous venons de mentionner doivent acquérir une certaine expérience des processus limnologiques s'ils veulent parvenir à déterminer les voies empruntées par les contaminants et leur sort dans l'environnement.

En ce qui concerne les produits chimiques toxiques, les questions fondamentales qui peuvent être posées sont très diverses : L'eau d'un lac est-elle dangereuse à boire? Peut-on sans danger consommer les poissons ou autres organismes aquatiques? Y a-t-il un risque à nager? Pourquoi cette rivière ou ce lac sont-ils pollués? Pourquoi l'équilibre de cet écosystème est-il détérioré? Qu'est-ce qu'un écosystème atteint? Peut-on draguer des sédiments de cet écosystème aquatique et où peut-on évacuer les sédiments excavés? Pour répondre intelligemment à ce genre de questions, il faut entreprendre des recherches comprenant :

a) De nouvelles approches pour fixer les objectifs des écosystèmes aquatiques, avec des essais de toxicité tenant compte de l'influence des organismes eux-mêmes.

b) Des tests en laboratoire sur les propriétés chimiques et des tests de toxicité des mélanges de métaux toxiques et de substances organiques.

c) La détermination absolue du cheminement, du sort et des effets des polluants dans les écosystèmes aquatiques réels, y compris le rôle essentiel des particules dans le transport, l'enfouissement, le recyclage, la biodisponibilité et la bioaccumulation des contaminants toxiques.

Les recherches entreprises pour étudier le transport, l'enfouissement, la biodisponibilité (recyclage et bioaccumulation) des contaminants ont pour objectif global de déterminer comment les métaux et substances organiques toxiques sont éliminés des écosystèmes aquatiques ou comment ils se concentrent dans un milieu, présentant ainsi un risque pour l'environnement ou pour l'homme (exposition de l'écosystème total). L'obtention des données fondamentales pour calibrer les modèles est une tâche onéreuse et laborieuse. Les analyses de quelques sédiments de fond, carottes de sédiment ou échantillons de poissons montrent seulement qu'il existe un problème de contamination, mais ne disent pas ce qu'il signifie (risque) ni quelles sont les mesures à prendre (contrôle, assainissement). Il est nécessaire de disposer d'une vaste base de données pour faire le lien entre les phases de transport et d'enfouissement, les processus de recyclage et de biodisponibilité, et les mécanismes de bioaccumulation. Les bases de données acquises jusqu'à présent ne sont pas satisfaisantes sur ce point. Pour les multiples produits chimiques organiques, l'exigence minimale consiste à résoudre le sort aquatique de groupes sélectionnés de produits chimiques correspondant à une gamme donnée de propriétés physico-chimiques et à une gamme d'écosystèmes pollués : rivières dont la charge des particules en suspension est faible/élevée; lacs dont la charge des particules en suspension est faible/élevée; lacs oligotrophes/eutrophes; lacs profonds/peu profonds; rivières et lacs de pH faible/élevé. Même dans le lac Ontario, qui a été étudié en détail sur une période de cinq ans, nous sommes encore loin de pouvoir établir des modèles très rudimentaires sur le sort de nombreux produits chimiques. Nous manquons principalement de renseignements étendus sur la distribution biologique des contaminants. Cette lacune est due en partie à la difficulté de recueillir suffisamment de biotes de niveau trophique inférieur pour l'analyse ou d'obtenir des renseignements significatifs sur certains paramètres comme le contenu des estomacs de poissons. Nous manquons de connaissances sur les niveaux chimiques et les transferts entre des compartiments critiques, qui risquent de jouer un rôle central dans les interactions des contaminants et des particules. Il faut aussi parvenir à produire des modèles plus sophistiqués pour la prévision du sort des contaminants; pour prédire le sort d'un contaminant dans un écosystème aquatique particulier, il faut connaître : toutes les sources (charges introduites par les affluents, par l'atmosphère, les sédiments de fond, sources localisées ou diffuses); les conditions initiales (concentrations dans tous les milieux qui interviennent, à des moments donnés); les cheminements et taux correspondants aux processus (transport, volatilisation, photolyse, hydrolyse, décomposition, sédimentation, enfouissement, resuspension et bioaccumulation).

Les concentrations de contaminants dans les sédiments superficiels incluent souvent la composante benthique. Dans les particules en suspension, on inclut souvent le plancton, pour des raisons opérationnelles. Les particules colloïdales sont ignorées ou incorporées à la phase définie opérationnellement comme phase aqueuse. Nous devons améliorer notre capacité à séparer et analyser ces composants dans l'eau brute. Même en ayant des données beaucoup plus nombreuses que celles dont nous avons besoin sur la concentration des contaminants dans les sédiments superficiels, les subdivisions des analyses de carottes sont rarement assez précises pour mettre en évidence les variations de charges de contaminants sur de courtes périodes.

Les données sur les contaminants n'ont bien sûr jamais été destinées à des modèles de prévision complexes mais ont plutôt servi à détecter les sources et à mesurer le degré et la distribution spatiale de la contamination. Les paramètres et propriétés chimiques standard (K_{OC}, K_{OW}, solubilité) nous renseignent sur le sort des contaminants, en termes de principaux compartiments mais les réactions qui se produisent lorsque le système n'est pas à l'équilibre, comme les transferts dans la chaîne alimentaire, sont prédominantes dans les systèmes aquatiques réels. Un programme intensif d'expériences, comme celles réalisées sur les limnocoraux pour résoudre la bioaccumulation du mercure dans la rivière Wabigoon, peut être essentiel pour évaluer les transferts dans la chaîne alimentaire et les taux correspondants de bioaccumulation et d'épuration.

Bien que les recherches sur les métaux toxiques aient été courantes à la fin des années 1970, ce n'est que vers le début des années 1980 que des institutions ont commencé à appliquer aux substances organiques toxiques les nombreuses techniques de recherches en laboratoire et sur le terrain, utilisées jusqu'alors pour étudier les problèmes liés aux métaux toxiques dans les écosystèmes aquatiques. En fait, nous venons seulement de commencer à apprécier la complexité réelle du sort des contaminants dans les écosystèmes aquatiques. Comme dans n'importe quel autre domaine de recherche, certains chercheurs ont bien sûr été en avance sur leur temps. Nous disposons de renseignements considérables sur les concentrations de divers milieux aquatiques et sur les distributions et phases de transport dans des systèmes isolés. Cependant, peut-être en raison des coûts mis en jeu ou de la complexité des recherches, la plupart des données sont disparates. Au cours des dix dernières années pour les métaux toxiques et des cinq dernières années pour les substances organiques toxiques, on a observé un accroissement surprenant des connaissances collectives sur la pollution chimique des écosystèmes aquatiques. Il est maintenant important d'améliorer nos connaissances des facteurs et processus déterminant le sort des produits chimiques toxiques persistants dans les écosystèmes aquatiques, car la pollution reste un problème, même dans les pays industrialisés où des mesures de lutte contre la pollution sont en place. Il subsiste de nombreuses sources déversant continuellement des effluents dans les écosystèmes aquatiques et l'on se heurte en permanence à la nécessité urgente d'évacuer des déchets chimiques toxiques. Une utilisation accrue des produits chimiques toxiques (biocides) en agriculture et en foresterie, le développement urbain et industriel et la propagation des problèmes de pollution par le commerce extérieur avec le Tiers Monde, peuvent entraîner un problème à l'échelle planétaire; c'est pourquoi la possibilité de prédire le sort aquatique et les effets des contaminants toxiques devient une exigence première.

Références

Allan, R.J. 1975. Natural versus unnatural heavy metal concentrations in lake sediments in Canada. Proc. Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment, Toronto, p. 785-808.

Allan, R.J. 1979. Sediment-related fluvial transmission of contaminants: some advances by 1979. Étude nº 107, Série scientifique, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Région de l'Ouest et du Nord, Regina (Sask.), 24 p.

Allan, R.J., A. Mudroch et M. Munawar (rédacteurs). 1983. The Niagara River – Lake Ontario Pollution Problem. Numéro spécial, J. Great Lakes Res. 9(2): 231 p.

Allan, R.J., T. Brydges, D. Dodge, R.D. Hamilton, D.G. Jeffs et K. Shikaze. 1984. Mercury Pollution in the Wabigoon-English River System of Northwestern Ontario and Possible Remedial Measures. Rapport final du comité directeur, vol. 1 et 2, 570 p.

Appelby, A.G. et R.O. Brinkhurst. 1970. Defecation rate of three tubificid oligochaetes found in the sediment of Toronto Harbour, Ontario. J. Fish. Res. Board Can. 27(11): 1971-1982.

Armstrong, R.W. et R.J. Sloan. 1980. Trends in levels of several known chemical contaminants in fish from New York State waters. Bur. Environ. Protection, New York Dept. Environ. Conservation Report.

Baker, R.A. (rédacteur). 1980. *Contaminants and Sediments*. Vol. 1. Fate and Transport, Case Studies, Modeling, Toxicity. Ann Arbor Science Pub. Inc., Ann Arbor, Michigan, 558 p.

Batley, G.E. 1983. The current status of trace element speciation studies in natural waters. Dans Trace Element Speciation in Surface Waters and its Ecological Implications, préparé par G.G. Leppard, Plenum Pub. Corp., p. 17-35.

Batley, G.E. et T.M. Florence. 1976. Determination of the chemical forms of dissolved cadmium, lead and copper in seawater. Mar. Chem. 4: 347.

Baudo, R. 1982. The role of speciation in the transfer of heavy metals along the aquatic food web. Dans Ecological Effects on Heavy Metals Speciation in Aquatic Ecosystems, préparé par O. Ravera, ISPRA Courses, Iskra, Italie. Manuscrit classé, 31 p.

Blachford, D.P. et E.D. Ongley. 1984. Biogeochemical pathways of phosphorus, heavy metals and organochlorine residues in the Bow and Oldman rivers, Alberta, 1980-1981. Étude nº 138, Série Scientifique, Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Ottawa.

Black, J.J. 1983. Field and laboratory studies of environmental carcinogenesis in Niagara River fish. J. Great Lakes Res. 9(2): 326-334.

Bopp, R.F., H.J. Simpson, C.R. Olsen et N. Kostyk. 1981. Polychlorinated biphenyls in sediments of the tidal Hudson River, New York. Environ. Sci. Technol. 15: 210-216.

Borgmann, U. et D.M. Whittle. 1983. Particle-size-conversion efficiency and contaminant concentrations in Lake Ontario biota. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 40: 328-336.

Brown, D.S. et E.W. Flagg. 1981. Empirical prediction of organic pollutant sorption in natural sediments. J. Environ. Qual. 10: 382-386.

Burnison, B.K. et G.G. Leppard. 1983. Isolation of colloidal fibrils from lake water by physical separation techniques. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 40: 373-381.

Calmano, W. et U. Förstner. 1983. Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. Sci. Total Environ. 28: 77-90.

Carpenter, G.F., E.L. Mansey et N.H.F. Watson. 1974. Abundance and life history of *Mysis relicta* in the St. Lawrence Great Lakes. J. Fish. Res. Board Can. 31: 319-325.

Chambers, R.L., B.J. Eadie et D.B. Rao. 1980. Role of nepheloid layers in cycling particulate matter. Coastal Oceanogr. Climatol. News, 2(2): 32-33.

Chambers, R.W. et B.J. Eadie. 1981. Nepheloid and suspended particulate matter in south-eastern Lake Michigan. Sedimentology, 28: 439-447.

Charlton, M.N. 1983. Downflux of sediment, organic matter and phosphorus in the Niagara River area of Lake Ontario. J. Great Lakes Res. 9(2): 201-211.

Chau, Y.K. et P.T.S. Wong. 1981. Some environmental aspects of organo-arsenic, lead and tin. Proc. N.B.S. Workshop on Environmental Speciation and Monitoring Needs for Trace Metal Containing Substances from Energy-Related Processes, Washington, D.C., 1981, p. 65-80.

Chiou, C.T., V.H. Freed, D.W. Schmedding et R.L. Kohnert. 1977. Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals. Environ. Sci. Tech. 11: 475-478.

COA. 1981. Canada-Ontario Agreement on Great Lakes Water Quality. Environmental Baseline Report on the Niagara River. Environnement Canada et ministère de l'Environnement de l'Ontario.

Connor, D.J. et J.P. Connolly. 1980. The effect of concentration of absorbing solids on the partition coefficient. Water Res. 14: 1517-1523.

Dobson, H.F.H. 1984. *Atlas chimique du lac Ontario*. Institut national de recherche sur les eaux, Contribution nº 15, 157 p.

Dossis, P. et L.J. Warren. 1980. Distribution of heavy metals between the minerals and organic debris in a contaminated marine sediment. Dans Contaminants and Sediments, préparé par R.A. Baker, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Michigan, p. 119-138.

Durham, R.W. et B.G. Oliver. 1983. History of Lake Ontario contamination from the Niagara River by radiodating and chlorinated hydrocarbon analysis. J. Great Lakes Res. 9(2): 160-168.

Eadie, B.J., P.F. Landrum et W. Faust. 1982. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, pore water, and the amphipods *Pontoporeia hoyi* from Lake Michigan. Chemosphere, 11: 847-858.

Eadie, B.J., J.A. Robbins, P.F. Landrum, C.P. Rice, M.S. Simmons, M.J. McCormick, S.J. Eisenreich, G.L. Bell, R.L. Pickett, P. Johansen, R. Rossman, N. Hawley et T. Voice. 1983. The cycling of toxic organics in the Great Lakes: a three-year Status Report. NOAA Tech. Memorandum ERL GLERL-45.

Eisenreich, S.J., G.J. Hollod, T.C. Johnson et J. Evans. 1980. Polychlorinated biphenyl and other microcontaminant-sediment interactions in Lake Superior. Dans Contaminants and Sediments, préparé par R.A. Baker, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Michigan, p. 67-94.

Elder, D.L., S.W. Fowler et G.G. Polikarpov. 1979. Remobilization of sediment-associated PCBs by the worm *Nereis diversicolor*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 21: 448-452.

Elder, V.A., B.L. Proctor et R.A. Hites. 1981. Organic compounds found near dump sites in Niagara Falls, New York. Environ. Sci. Technol. 15: 1237-1243.

Elrod, J.H. 1983. Seasonal food of juvenile lake trout in U.S. waters of Lake Ontario. J. Great Lakes Res. 9(3): 396-402.

Ernst, W.H.O. 1981. Proc. Int. Symp. Heavy Metals in the Environment. CEP Consultants Ltd., Edinburgh.

Feltz, H.R. 1980. Significance of bottom material data in evaluating water quality. Dans Contaminants and Sediments, préparé par R.A. Baker, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Michigan, p. 271-288.

Figura, P. et B. McDuffie. 1980. Determination of the labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and Chelex column and batch methods. Anal. Chem. 52: 1433.

Fisher, J.B., W.J. Lick et P.L. McCall. 1980. Vertical mixing of lake sediments by tubificid oligochaetes. J. Geophys. Res. 85(7): 3997-4000.

Förstner, U. 1982. Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments. Dans Sediments and Freshwater Interactions, préparé par P.G. Sly, Hydrobiologia, 91: 269-284.

Förstner, U. et G. Müller. 1974. *Heavy Metals in Water and Sediments*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York.

Förstner, U. et W. Salomons. 1983a. Geowissenschaften in Unserer Zeit, Nr. 3.

Förstner, U. et W. Salomons. 1983b. Trace element speciation in surface waters: interactions with particulate matter. Dans Trace Element Speciation in Surface Waters and its Ecological Implications, préparé par G.G. Leppard, Plenum Pub. Corp., p. 245-273.

Förstner, U. et G.T.W. Wittmann. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 486 p.

Fowler, S.W., G.G. Polikarpov, D.L. Elder, P. Parsi et J.P. Villeneuve. 1978. Polychlorinated biphenyls: accumulation from contaminated sediments and water by the polychaete *Nereis diversicolor*. Mar. Biol. 48: 303-309.

Fox, M.E., J.H. Carey et B.G. Oliver. 1983. Compartmental distribution of organochlorine contaminants in the Niagara River and the western basin of Lake Ontario. J. Great Lakes Res. 9: 287-294.

Frank, R. 1981. Pesticides and PCB in the Grand and Saugeen River basins. J. Great Lakes Res. 7: 440-454.

Frank, R., R.L. Thomas, M. Holdrinet, A.W.L. Kemp et H.E. Braun. 1977. Organochlorine insecticides and PCB's in sediments of Lake St. Clair (1970 and 1974) and Lake Erie (1971). Sci. Total Environ. 8: 205-227.

Frank, R., G.J. Sirons, R.L. Thomas et K. McMillan. 1979a. Triazine residues in suspended solids (1974-1976) and water (1977) from the mouths of Canadian streams flowing into the Great Lakes. J. Great Lakes Res. 5: 131-138.

Frank, R., R.L. Thomas, M. Holdrinet, A.W.L. Kemp, H.E. Braun et R. Dawson. 1979b. Organochlorine insecticides and PCB in the sediments of Lake Huron (1969) and Georgian Bay and North Channel (1973). Sci. Total Environ. 13: 101-117.

Frank, R., R.L. Thomas, H.E. Braun, D.L. Gross et T.T. Davies. 1981a. Organochlorine insecticides and PCB in surficial sediments of Lake Michigan (1975). J. Great Lakes Res. 7: 42-50.

Frank, R., R.L. Thomas, H. Holdrinet, R.K. McMillan, H.E. Braun et R. Dawson. 1981b. Organochlorine residues in suspended solids collected from the mouths of Canadian streams flowing into the Great Lakes, 1974-1977. J. Great Lakes Res. 7: 363-381.

Gardner, W.S., T.F. Nalepa, D.R. Slavens et G.A. Laird. 1983. Patterns and rates of nitrogen release by benthic chironomidae and oligochaeta. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 40: 259-266.

Goerke, H., G. Eder, K. Weber et W. Ernst. 1979. Patterns of organochlorine residues in animals of different trophic levels from the Weser Estuary. Mar. Pollut. Bull. 10: 127-133.

Golterman, H.L., P.G. Sly et R.L. Thomas. 1983. Study of the Relationship between Water Quality and Sediment Transport. Tech. Papers in Hydrology, n° 26, Unesco, 231 p.

Gordon, D.C. Jr., J. Dale et P.D. Keizer. 1978. Importance of sediment-working by the deposit feeding polychaete *Arenicola marina* on the weathering rate of sediment-bound oil. J. Fish. Res. Board Can. 35: 591-603.

Hallett, D.J. et R.W. Brecher. 1984. Cycling of polynuclear aromatic hydrocarbons in the Great Lakes Ecosystem. Dans Toxic Contaminants in the Great Lakes, préparé par J. Nriagu et M. Simmons, p. 213-237.

Harding, Jr., L.W. et S.H. Phillips, Jr. 1978. Polychlorinated biphenyls: transfer from microparticulates to marine phytoplankton and the effects on photosynthesis. Science, 202: 1189.

Hart, B.T. 1982. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. Hydrobiologia, 91: 299-313.

Hart, B.T. et S.H. Davies. 1977. A batch method for the determination of ion-exchangeable trace metals in natural waters. Aust. J. Mar. Freshwater Res. 28: 397.

Heberger, R.F. et R. House. 1974. Food of rainbow smelt and alewives in Lake Ontario, 1972. Proc. 7th Conf. Great Lakes Res., p. 83-84.

Huggett, R.J. et M.E. Bender. 1980. Kepone in the James River. Environ. Sci. Technol. 14: 918-923.

Huggett, R.J., M.N. Nichols et M.E. Bender. 1980. Kepone contamination of the James River estuary. Dans Contaminants and Sediments, préparé par R.A. Baker, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Michigan, p. 33-52.

Hutchinson, T.C. (rédacteur). 1975. International Conference on Heavy Metals in the Environment. Université de Toronto, Ontario.

Isensee, A.R. et G.E. Jones. 1975. Distribution of 2,3,7,8-tetra-chloro-p-dioxin (TCDD) in aquatic model ecosystems. Environ. Sci. Technol. 9(7) 668-672.

Jackson, T.A., J.W. Parks, P.D. Jones, R.N. Woychuk, J.A. Sutton et J.D. Hollinger. 1982. Dissolved and suspended mercury species in the Wabigoon River (Ontario, Canada): seasonal and regional variations. Hydrobiologia, 92: 473-487.

Kaminsky, R., K.L.E. Kaiser et R.A. Hites. 1983. Fates of organic compounds from Niagara Falls dumpsites in Lake Ontario. J. Great Lakes Res. 9(2): 183-189.

Karickhoff, S.W. 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere, 10: 833-846.

Karickhoff, S.W., D.S. Brown et T.A. Scott. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res. 13: 241-248.

Kauss, P.B. 1983. Studies of trace contaminants, nutrients and bacteria levels in the Niagara River. J. Great Lakes Res. 9(2): 249-273.

Kuntz, K.W. 1981. Contaminants in the bottom sediments of the Niagara River — May 1981. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Région de l'Ontario, Burlington (Ontario).

Kuntz, K.W. 1982. Loadings to Lake Ontario by the Niagara River. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Région de l'Ontario, Burlington (Ontario).

Kuntz, K.W. 1983. Variations in contaminant concentrations at the mouth of the Niagara River in November, 1980. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Région de l'Ontario, Burlington (Ontario).

Kuntz, K.W. 1984. Contaminants toxiques dans la rivière Niagara, 1975-1982. Étude n° 134, Série des rapports généraux, Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Région de l'Ontario, Burlington (Ontario), 47 p.

Kuntz, K.W. et N.D. Warry. 1983. Chlorinated organic contaminants in water and suspended sediments of the lower Niagara River. J. Great Lakes Res. 9(2): 241-248.

Kuntz, K.W., C.H. Chan, A.H. Clignett et R. Boucher. 1982. Water quality sampling methods at Niagara-on-the-Lake. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Région de l'Ontario, Burlington (Ontario).

Lambert, S.M.J. 1967. Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. J. Agric. Food Chem. 15: 572-576.

Langston, W.J. 1978. Accumulation of polychlorinated biphenyls in the cockle *Cerastoderma edule* and the tellin *Macoma balthica*. Mar. Biol. 45: 265-272.

Lee, G.F. 1975. Role of hydrous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment. Dans Heavy Metals in the Aquatic Environment, préparé par P.A. Krenkel, Pergamon Press, Oxford, p. 137-147.

Lee, G.F., R.A. Jones et F.Y. Saleh. 1982. Environmental significance of pesticide residues associated with aqueous sediments. J. Environ. Sci. Health, B17(4): 409-437.

Lee, G.F., R.A. Jones, F.Y. Saleh, G.M. Mariani, D.H. Homer, J.S. Butler et P. Bandyopadhyay. 1978. Evaluation of the elutriate test as a method of predicting contaminant release during open-water disposal of dredged sediments and environmental impact of open-water dredged material disposal. Tech. Rep. D-78-45, Environ. Laboratory, U.S. Army Corps Eng. Waterways Exp. Sta., Vicksburg, Mississippi.

Leppard, G.G. 1983. Trace element speciation and the quality of surface waters: an introduction to the scope for research in trace element speciation. Dans

Trace Element Speciation in Surface Waters and its Ecological Implications, préparé par G.G. Leppard, Plenum Pub. Corp., p. 1-10.

Lion, L.W., R.S. Altman et J.O. Leckie. 1982. Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. Environ. Sci. Technol. 16: 660-666.

Luoma, S.N. et G.W. Bryan. 1979. Trace metal availability: modelling chemical and biological interactions of sediment bound zinc. Dans Chemical Modelling in Aqueous Systems, préparé par E.A. Jenne, ACS Symp. Ser. 93: 577-604.

Luoma, S.N. et E.A. Jenne. 1976. Estimating bioavailability of sediment-bound metals with chemical extracts. Dans Trace Substances in Environmental Health, préparé par D.D. Hemphill, University of Missouri Press, Columbia, Missouri, Vol. 10, p. 343-351.

Lynch, T.R. et H.E. Johnson. 1982. Availability of a hexachlorobiphenyl isomer to benthic amphipods from experimentally contaminated natural sediments. Aquatic Toxicology and Hazard Assessment, Fifth Conference, préparé par J.G. Pearson, R.B. Foster et W.E. Bishop, American Society for Testing and Materials, ASTM STP766, p. 273-287.

MacKay, D. (rédacteur). 1982. *Physical Behaviour of PCBs in the Great Lakes.* Ann Arbor Science Pub. Inc., Ann Arbor, Michigan, 442 p.

Maguire, R.J., K.W. Kuntz et E.J. Hale. 1983. Chlorinated hydro-carbons in the surface microlayer of the Niagara River. J. Great Lakes Res. 9(2): 281-286.

McCarthy, T.F. 1983. Proc. Sixth Int. Symp. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (sous presse).

McCrea, R.C. 1983. Development of an aqueous phase liquid-liquid extractor (APLE). Rapport intérimaire. Direction de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Région de l'Ontario, Burlington (Ontario).

McCrea, R.C., J.D. Fisher et K.W. Kuntz. 1983. Partitioning of organochlorine pesticides and PCB's in the lower Great Lakes region. Présenté à la réunion annuelle de l'Association internationale sur la recherche dans les Grands lacs, Oswego, 1983.

McLeese, D.W., C.D. Metcalfe et D.S. Pezzack. 1980. Uptake of PCBs from sediment by *Nereis virens* and *Crangon septemspinosa*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 9: 507-518.

Metcalfe, J.L., M.E. Fox et J.A. Carey. 1984. Aquatic leeches (*Hirudinea*) as bioindicators of organic chemical contaminants in freshwater ecosystems. Chemosphere, 13: 143-150.

Millard, E.S., C.C. Charlton et G.A. Burnison. 1983. Polychlorobiphenyl flux in planktonic model ecosystems. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 12: 203-210.

Mudroch, A. 1983. Distribution of major elements and metals in sediment cores from the western basin of Lake Ontario. J. Great Lakes Res. 9: 125-133.

Muir, D.C.G., B.E. Townsend et G.R.B. Webster. 1983. Bioavailability of ^{14}C tetrachlorodibenzodioxin and ^{14}C octachlorodibenzodioxin to aquatic insects in sediments and water. Extd. Abst., Div. of Environ. Chem. 23(2): 81-83.

Müller, G. 1983. International Conference on Heavy Metals in the Environment. CEP Consultants Ltd., Édimbourg.

Munawar, A., A. Mudroch, I.F. Munawar et R.L. Thomas. 1983. The impact of sediment-associated contaminants from the Niagara River mouth on various size assemblages of phytoplankton. J. Great Lakes Res. 9: 303-313.

Nalepa, T.F. et N.A. Thomas. 1976. Distribution of macrobenthic species in Lake Ontario in relation to sources of pollution and sediment parameters. J. Great Lakes Res. 2: 150-163.

Norstrom, R.J., D.J. Hallet et R.A. Sonstegard. 1978. Coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) and herring gulls (*Laus argentatus*) as indicators of organochlorine contamination in Lake Ontario. J. Fish. Res. Board Can. 35: 1401-1409.

Nriagu, J. et M. Simmons (rédacteurs). 1984. *Toxic Contaminants in the Great Lakes.* Wiley and Sons, 550 p.

O'Connor, D.J. et J.P. Conolly. 1980. The effect of concentration of absorbing solids on the partition coefficient. Water Res. 149: 1517-1523.

Oliver, B.G. 1984. Uptake of chlorinated contaminants from anthropogenically contaminated sediments by oligochaete worms. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 41(6): 878-883.

Oliver, B.G. et M.N. Charlton. 1984. Chlorinated organic contaminants on settling particulates in the Niagara River vicinity of Lake Ontario. Environ. Sci. Technol. 18: 903-908.

Oliver, B.G. et K.D. Nicol. 1982. Chlorobenzenes in sediments, water and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie and Ontario. Environ. Sci. Technol. 16: 532-536.

Oliver, B.G. et K.D. Nicol. 1984. Chlorinated contaminants in the Niagara River, 1981-1983. Sci. Total Environ. 39: 57-70.

Oliver, B.G. et A.J. Niimi. 1983. Bioconcentration of chlorobenzenes from water by rainbow trout: correlations with partition coefficients and environmental residues. Environ. Sci. Technol. 17: 287-291.

Olsen, C.R., N.H. Cutshall et I.L. Larsen. 1982. Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review. Mar. Chem. 11: 501-533.

Onuska, F.I., A. Mudroch et K.A. Terry. 1983. Identification and determination of trace organic substances in sediment cores from the western basin of Lake Ontario. J. Great Lakes Res. 9: 169-182.

Parks, G.A. 1975. Adsorption in the marine environment. Dans Chemical Oceanography I, Academic Press, New York, p. 241-308.

Parks, J.W., J.A. Sutton et J.D. Hollinger. 1984. Mercury contamination of the Wabigoon/English/Winnipeg River system. Dans Mercury Pollution in the Wabigoon-English River system of northwestern Ontario, and possible remedial measures. Pub. Govts. Canada/Ontario, Vol. 2, Tech. Rep., p. 1-352.

Pavlou, S.P. et R.N. Dexter. 1980. Thermodynamic aspects of equilibrium sorption of persistent organic molecules at the sediment-seawater interface: a framework for predicting distribution in the aquatic environment. Dans Contaminants and Sediments, préparé par R.A. Baker, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Michigan, p. 323-329.

Perry, R. 1979. International Conference on Management and Control of Heavy Metals in the Environment. CEP Consultants Ltd., Édimbourg.

Pfeiffer, G., U. Förstner et P. Stoffers. 1982. Speciation of reducible metal compounds in pelagic sediments by chemical extraction. Senckenbergiana Marit. 14: 23-28.

Presley, B.J., J.H. Trefry et R.F. Shokes. 1980. Heavy metal inputs to Mississippi delta sediments. Water Air Soil Pollut. 13: 481-494.

Robbins, J.A. 1982. Stratigraphic and dynamic effects of sediment reworking by Great Lakes zoobenthos. Hydrobiologia, 92: 611-622.

Rubinstein, N.I., C.N. D'Asaro, C. Sommers et F.G. Wilkes. 1980. The effects of contaminated sediments on representative estuarine species and developing benthic communities. Dans Contaminants and Sediments, préparé par R.A. Baker, Ann Arbor Science Pub. Ann Arbor, Michigan, p. 445-462.

Rudd, J.W.M., M.A. Turner, A. Furutina, J.F. Klaverkamp, B.E. Townsend et A. Swick. 1984. Factors controlling mercury bioaccumulation in aquatic ecosystems. Dans Mercury Pollution in the Wabigoon-English River system of northwestern Ontario, and possible remedial measures. Pub. Govts. Canada/Ontario, Vol. 2, Tech. Rep., p. 389-538.

Ruether, R., R.F. Wright et U. Förstner. 1981. Distribution and chemical forms of heavy metals in sediment cores from two Norwegian lakes affected by acid precipitation. Proc. Int. Symp. Heavy Metals in the Environment, Amsterdam. CEP Consultants, Édimbourg, p. 318-321.

Salomons, W. et U. Förstner. 1984. *Metals in the Hydrological Cycle*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 350 p.

Sandilands, R.G. et A. Mudroch. 1983. Nepheloid layer in Lake Ontario. J. Great Lakes Res. 9(2): 190-200.

Sly, P. (rédacteur). 1982. Sediment/Freshwater Interaction. Proc. 2nd Int. Symp., Kingston (Ontario). Hydrobiologia, 91/92, 700 p.

Sly, P.G. 1983a. Biological considerations for use in selecting sites for open water disposal of dredged material in the Great Lakes. (Manuscrit).

Sly, P.G. 1983b. Sedimentology and geochemistry of recent sediments off the mouth of the Niagara River, Lake Ontario. J. Great Lakes Res. 9: 134-159.

Smies, M. 1983. Biological aspects of trace metal speciation in the aquatic environment. Dans Trace Element Speciation in Surface Waters and its Ecological Implications, préparé par G.G. Leppard, Plenum Pub. Corp., p. 177-193.

Stalling, D.L., L.M. Smith, J.D. Petty, J.W. Hogan, J.L. Johnson, C. Rappe et H.R. Buser. 1983. Residues of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Laurentian Great Lakes fish. Dans Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds, préparé par R.E. Tucker, A.L. Young et A.P. Gray, Plenum Pub. Corp.

Strachan, W.M.J. et G.J. Edwards. 1984. Organic pollutants in Lake Ontario. Dans Toxic Contaminants in the Great Lakes, préparé par J. Nriagu et M. Simmons, p. 239-264.

Stroshner, M.T. et C.W. Hodgson. 1975. Polyaromatic hydrocarbons in lakewaters and associated sediments: analytical determination by gas chromatography/mass spectrometry. Dans Water Quality Parameters, Spec. Tech. Pub. 573, ASTM, p. 259-270.

Suns, K., C. Curry, G.A. Rees et G. Crawford. 1981. Organochlorine contaminant declines and their present geographical distribution in Great Lakes spottail shiners (*Notropis hudsonius*). Rapport spécial du ministère de l'Environnement de l'Ontario, 18 p.

Suns, K., G.R. Craig, G. Crawford, G.A. Rees, H. Tosune et J. Osborne. 1983. Organochlorine contaminant residues in spottail shiners (*Notropis hudsonius*) from the Niagara River. J. Great Lakes Res. 9: 335-340.

Tatem, H.E. 1982. Bioaccumulation of PCB by freshwater prawns and clams exposed to contaminated dredged material. U.S. Army Corps Eng. Info. Exch. Bull. V:0-82-3, p. 1-6.

Tessier, A., P.G.C. Campbell et M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51: 844-851.

Thomas, R.L. 1983. Lake Ontario sediments as indicators of the Niagara River as a primary source of contaminants. J. Great Lakes Res. 9: 118-124.

Thomas, R.L. et A. Mudroch. 1979. Small craft harbours — sediment survey: Lakes Ontario, Erie and St. Clair. Report to Small Craft Harbours, Ontario Region, décembre 1979, 149 p.

Turk, J.T. 1980. Applications of Hudson River Basin PCB-transport studies. Dans Contaminants and Sediments, préparé par R.A. Baker, Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Michigan, p. 171-184.

Warry, N.D. et C.H. Chan. 1981a. Organic contaminants in the suspended sediments of the Niagara River. Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Région de l'Ontario, Burlington (Ontario).

Warry, N.D. et C.H. Chan. 1981b. Organic contaminants in the suspended sediments of the Niagara River. J. Great Lakes Res. 7: 394-403.

Weseloh, C.D.V. 1983. A report of levels of selected contaminants in eggs of herring gulls from the Niagara River 1979-1982. Rapport du Service canadien de la faune.

Whittle, D.M. et J.D. Fitzsimons. 1983. The influence of the Niagara River on contaminant burdens of Lake Ontario biota. J. Great Lakes Res. 9: 295-302.

Wilber, W.G. et J.V. Hunter. 1979. The impact of urbanization on distribution of heavy metals in bottom sediments of the Saddle River. Water Resour. Bull., p. 790-800.